

Selektive Kristallisation von Kationen mit Kronenethern

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dennis Egidius Heffels

aus Aachen

Köln 2014

Vorsitz:

Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Berichterstatter:

Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Sanjay Mathur

Tag der mündlichen Prüfung:

04.07.2014

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Februar 2011 bis April 2014 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln durchgeführt.

Meiner Frau

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------|-------------------------------|
| 15K5 | 15-Krone-5 |
| B15K5 | Benzo-15-Krone-5 |
| 18K6 | 18-Krone-6 |
| B18K6 | Benzo-18-Krone-6 |
| ACN | Acetonitril |
| EtOH | Ethanol |
| MeOH | Methanol |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | circa |
| HSAB | hard and soft acids and bases |
| KZ | Koordinationszahl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| DCM | Dichlormetan |
| Triflat oder Otf | Trifluoromethansulfonat |
| u.U. | unter Umständen |
| NS | Niederschlag |
| Tfa | Trifluoracetat |

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Selektivität bzw. der Bevorzugung des Einbaus unterschiedlich großer Kationen in die Kavität verschiedener Kronenether sowie die Charakterisierung der entstehenden Verbindungen. Grundsätzlich sind die Koordinationspräferenzen der Kronenether mit unterschiedlichen Hohlräumen seit langem bekannt, wobei zunehmend die Auswirkungen weiterer Effekte für die Strukturbildung in den Fokus der Aufmerksamkeit getreten sind. In dieser Arbeit wurde ein erster vergleichender Überblick über die Koordinationspräferenzen in Abhängigkeit verschiedener Faktoren unternommen. Der Fokus lag dabei vor allem auf der Variation des Durchmessers des Kronenetherhohlraums bei Anwesenheit unterschiedlich großer Kationen, auf der Untersuchung der Auswirkungen des Lösungsmittels und den Auswirkungen unterschiedlich stark koordinierender Anionen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bei Seltenerd-nitraten grundlegende Koordinationspräferenzen festgestellt werden, die besonders von der Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden. Durch die Variation der Bedingungen konnte die Bildung unterschiedlicher Strukturtypen gesteuert und so die Inkorporation der Kationen in die Kavität der Kronenether beeinflusst werden, wobei die Bildung eines bestimmten Strukturtyps zum Teil über die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden kann. Dabei waren bei den Seltenerd-Kationen keine direkten Präferenzen für die Inkorporation in die Kavität des Kronenethers in Bezug zur Kationengröße feststellbar. Die Koordination durch den Kronenether führt aber zu – für Lanthanoide – recht hohe Koordinationszahlen. Insgesamt konnten fünf neue Seltenerdmetall-Komplexe und zwei Strukturvarianten mit Kronenethern dargestellt werden. Bei der Untersuchung der Selektivität des Einbaus in die Kavität wurden zudem bekannte Strukturen reproduziert und weitere noch nicht kristallographisch gelöste Strukturen grundlegend charakterisiert.

Bei der Verwendung einwertiger Kationen wie Kalium, Lithium oder Silber konnten insgesamt neun neue Verbindungen synthetisiert, aber keine klaren Präferenzen für den Einbau bestimmter Kationen festgestellt werden. Die Strukturen lassen sich den bereits von *Pedersen* gefundenen allgemeinen Strukturtypen zuordnen. Zwei Silberverbindungen gehören dabei dem eher seltenen 2:3-Strukturtyp (Club-Sandwich) an.

Abstract

The aim of this work was to study the selectivity and preferences of the incorporation of differently sized cations in the cavities of various crown ethers and the characterization of the resulting compounds. The coordination preferences of crown ethers with different cavities have long been known, and the impact of other effects on the structure formation have increasingly become the focus of attention. In this work a comparative overview of the coordination preferences depending on various factors was undertaken. The focus was mainly on the variation of the cavity of the crown ether in the presence of differently sized cations. In addition, the effects of the solvent and differently coordinating anions have been investigated.

Within the framework of this work, basic coordination preferences could be detected with rare earth nitrates, which are affected particularly by the choice of the solvent. The formation of different types of structures could be controlled by varying the conditions such that the incorporation of the cation in the cavity of the crown ether was influenced and the formation of a particular type of structure can be influenced partly by the choice of solvent. In this case no direct preferences for the incorporation into the cavity of the crown ether in relation to the cation size were observed for rare earth cations. However, the coordination of the crown ether leads in each case - for lanthanides - to rather high coordination numbers. A total of five new rare earth complexes and two structural variants could be observed with crown ethers. In the study of the selectivity of the incorporation into the cavity, known structures were also reproduced and further structures were characterized but the crystal structures not entirely solved.

With the use of monovalent cations such as potassium, lithium or silver a total of nine new compounds could be synthesized, while no clear preferences for the incorporation of certain cations were detected. The structures can be assigned to general structure types already found by *Pedersen*, among them two silver compounds with the rather rare 2:3 type structure.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| I. Allgemeine Ergebnisse und Diskussion | 1 |
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1 Einführung und Motivation | 1 |
| 1.2 Kronenether als Liganden | 2 |
| 1.3 Chemie des Silbers | 7 |
| 1.4 Chemie der Alkalimetalle | 8 |
| 1.5 Chemie der Seltenen Erden | 11 |
| 1.6 Anionen als Co-Liganden und die Rolle von Wasser | 13 |
| | |
| 2. Ergebnisse und Diskussion | 15 |
| 2.1 Seltenerd-Ionen mit unterschiedlich großen Kronenethern | 25 |
| 2.1.1 Strukturelle Ergebnisse | 25 |
| 2.1.2 Bevorzugung bestimmter Ionen bei unterschiedlichen Bedingungen | 32 |
| 2.2 Einwertige Kationen (Ag^+ , K^+ , H_3O^+) mit unterschiedlich großen Kronenethern | 37 |
| 2.2.1 Strukturelle Ergebnisse | 37 |
| 2.2.2 Bevorzugung bestimmter Ionen bei unterschiedlichen Bedingungen | 43 |
| | |
| 3. Chemische Arbeitsmethoden und Untersuchungsmethoden | 45 |
| 3.1 Isothermes Verdampfen | 45 |
| 3.2 Einkristall-Röntgendiffraktometrie | 45 |
| 3.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie | 47 |
| 3.4 Schwingungsspektroskopie | 47 |
| | |
| II. Spezielle Ergebnisse | 48 |
| 4. Verbindungen von Seltenerd-Ionen mit unterschiedlich großen Kronenethern | 48 |
| 4.1 Verbindungen von Seltenerdinitraten mit 18-Krone-6 | 48 |
| 4.1.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ und $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ | 48 |
| 4.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{M}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$) | 48 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur der Modifikation II von [Ce(18K6)(NO ₃) ₃] | 52 |
| 4.1.4 Pulver-Röntgendiffraktometrie an [M(18K6)(NO ₃) ₃] (M = La, Ce) | 55 |
| 4.1.5 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [Y(H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₃](18K6) | 59 |
| 4.1.6 Beschreibung der Kristallstruktur von [Y(H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₃](18K6) | 59 |
| 4.2 Verbindungen von Seltenerd-nitraten mit 15-Krone-5 | 65 |
| 4.2.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [M(15K5)(NO ₃) ₃] (M = La, Ce) | 65 |
| 4.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von [La(15K5)(NO ₃) ₃] | 66 |
| 4.2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie an [La(15K5)(NO ₃) ₃] | 69 |
| 4.2.4 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [Nd(H ₂ O) ₄ (NO ₃) ₃] ₂ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂ | 71 |
| 4.2.5 Beschreibung der Kristallstruktur von [Nd(H ₂ O) ₄ (NO ₃) ₃] ₂ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂ | 71 |
| 4.2.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie an [Nd(H ₂ O) ₄ (NO ₃) ₃] ₂ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂ | 76 |
| 4.2.7 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [Gd(H ₂ O) ₇ (NO ₃) ₂ Cl ₄ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂ | 78 |
| 4.2.8 Beschreibung der Kristallstruktur von [Gd(H ₂ O) ₇ (NO ₃) ₂ Cl ₄ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂ | 78 |
| 4.3 Verbindungen von Seltenerd-perchloraten mit Kronenethern | 85 |
| 4.3.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [Dy(H ₂ O) ₃ 18K6][(H ₂ O)18K6](ClO ₄) ₃ | 85 |
| 4.3.2 Beschreibung der Kristallstruktur von [Dy(H ₂ O) ₃ 18K6][(H ₂ O)18K6](ClO ₄) ₃ | 85 |
| 4.3.3 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [Lu(H ₂ O) ₈](ClO ₄) ₃ (B15K5) ₂ (H ₂ O) und [Lu(H ₂ O) ₈] ₂ (ClO ₄) ₆ (18K6) ₃ | 91 |
| 4.3.4 Beschreibung der Kristallstruktur von [Lu(H ₂ O) ₈](ClO ₄) ₃ (B15K5) ₂ (H ₂ O) | 91 |
| 4.3.5 Beschreibung der Kristallstruktur von [Lu(H ₂ O) ₈] ₂ (ClO ₄) ₆ (18K6) ₃ | 97 |
| 4.3.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie an [Lu(H ₂ O) ₈] ₂ (ClO ₄) ₆ (18K6) ₃ | 102 |

5. Verbindungen einwertiger Kationen (Ag⁺, K⁺, H₃O⁺) mit unterschiedlich großen Kronenethern

104

| | |
|---|-----|
| 5.1 Verbindungen von Kalium- und Oxonium-Ionen mit unterschiedlichen Kronenethern | 104 |
|---|-----|

| | | |
|---------------|--|------------|
| 5.1.1 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ und $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$ | 104 |
| 5.1.2 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ | 104 |
| 5.1.3 | Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ | 108 |
| 5.1.4 | MIR-Spektrum von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ | 109 |
| 5.1.5 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$ | 112 |
| 5.1.6 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K6})\text{Otf}]$ | 116 |
| 5.1.7 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K6})\text{Otf}]$ | 116 |
| 5.2 | Verbindungen von Silber(I) mit verschiedenen Kronenethern | 121 |
| 5.2.1 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ | 121 |
| 5.2.2 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ | 121 |
| 5.2.3 | Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ | 128 |
| 5.2.4 | IR-Spektren von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ | 129 |
| 5.2.5 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Otf}]$ | 131 |
| 5.2.6 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Otf}]$ | 131 |
| 5.2.7 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ | 136 |
| 5.2.8 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ | 136 |
| 5.2.9 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Otf})_2]$ | 142 |
| 5.2.10 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Otf})_2]$ | 142 |
| 5.2.11 | Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ | 147 |
| 5.2.12 | Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ | 147 |
| 6. | Zusammenfassung und Ausblick | 153 |
| 6.1 | Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen | 155 |
| 7. | Verzeichnisse | 161 |
| 7.1 | Verzeichnisse verwendeter Computerprogramme und Geräte | 161 |
| 7.2 | Literaturverzeichnis | 163 |
| Anhang | | 166 |

I. Allgemeine Ergebnisse und Diskussion

1. Einleitung

1.1 Einführung und Motivation

Nachdem grundlegende Separations- und Extraktionsversuche über Dibenzo-18-Krone-6-Säulen [75, 78] oder durch fraktionierte Kristallisation mit Kronenethern [75, 77] bereits mehr oder weniger erfolgreich in den 1970er und 1980er Jahren durchgeführt wurden, war die Untersuchung der selektiven Strukturbildung unterschiedlicher Kronenether in Anwesenheit unterschiedlich großer Kationen und Lösungsmittel Ziel dieser Arbeit. Im Speziellen Teil wurden folgende Ziele verfolgt:

1. Der Strukturbildung früher und später Seltenerd-Kationen mit unterschiedlich großen Kronenethern sollte nachgegangen werden. Dabei wurden vor allem die Auswirkungen unterschiedlicher Lösungsmittel untersucht. Ein Ziel war es auch, Seltenerd-Perchlorat-Verbindungen herzustellen.
2. Die Untersuchung der Präferenz bei der Einlagerung unterschiedlich großer, einwertiger Kationen (Ag^+ , K^+ , Li^+ , Na^+) in die Kronenetherstruktur und die Synthese entsprechender Verbindungen.
3. Die Untersuchung der Präferenz der Einlagerung bei Anwesenheit einwertiger und dreiwertiger Kationen in unterschiedlichen Konzentrationen.

Einleitend wird ein allgemeiner Überblick über die verwendeten Kationen und deren Chemie gegeben, um auf wesentliche Aspekte des Ergebnisteils vorzubereiten. Dabei werden jeweils die elektronische Situation und das bekannte grundsätzliche Koordinationsverhalten der Kationen gegenüber sauerstoffhaltigen Liganden betrachtet. Zusätzlich wird in die Koordinationschemie der Kronenether eingeführt und ein kurzer Überblick über die verwendeten Co-Liganden gegeben.

1.2 Kronenether als Liganden

Dibenzo-18-Krone-6 war der erste zyklische Ether, der von dem amerikanischen Chemiker *Charles J. Pedersen* 1967 als weißes, kristallines Nebenprodukt bei der Darstellung von Bis[2-(o-hydroxyphenoxy)ethyl]ether erhalten wurde. Im Folgenden wurden weitere Kronenether und Derivate dargestellt und intensiv untersucht. Chemisch gesehen handelt es sich um zyklische Polyether aus mit Ethanbrücken verknüpften Sauerstoffatomen, die als damals neuartige Komplexbildner in der Lage sind, stabile Koordinationsverbindungen mit Alkali- und Erdalkali-Ionen zu bilden. 1987 erhielten *C. J. Pedersen, J.-M. Lehn und D. J. Cram* unter anderem für die Entdeckung von Dibenzo-18-Krone-6 sowie der Untersuchung der Eigenschaften den Nobelpreis für Chemie. [1, 2, 3, 4]

Ungefähr zur gleichen Zeit wie der Entdeckung der Kronenether wurden erstmals makrozyklische Naturstoffe, die so genannten Ionophore, identifiziert, die Alkalimetalle im unpolaren Teil biologischer Membranen solvatisieren können. Beispiele sind Nonactin und Valinoycin, die auch als Antibiotika wirken. Dabei wird das Kation in der Struktur des Ionophors sehr selektiv durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen koordiniert und kann so durch Biomembranen transportiert werden. Solche Ionophore dienen in den Organismen wahrscheinlich zum selektiven Membrantransport von Ionen, ähnlich den Ionenkanälen und Ionenpumpen. Als Antibiotika wirken sie wohl über die Zerstörung der Konzentrationsgleichgewichte der Bakterien. Die Selektivität ist an den Komplexbildungskonstanten des Kalium-Valinomycin-Komplexes (10^6) im Vergleich zum entsprechenden Natrium-Komplex (10) erkennbar. Entsprechend wurde festgestellt, dass Natrium- und Kaliumsalze in unpolaren Lösungsmitteln durch Bildung von Kronenether-Komplexen gelöst werden können. Dabei tritt der Kronenether abhängig vom Lösungsmittel in unterschiedlichen Konformationen auf (siehe Abbildung 1.1). [3, 6, 7]

Die unterschiedlichen Konformationen – und damit die Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Kronenether-Sauerstoffatome – erklären die Beobachtung, dass die Kationenaffinität von Kronenethern in unpolaren bzw. aprotischen Lösungsmitteln erheblich größer ist als in polaren bzw. protischen Lösungsmitteln. Vergleicht man z.B. die Stabilitätskonstanten des Kaliumkomplexes mit Dibenzo-18-Krone-6 in Wasser (10^2 M^{-1}) und Methanol (10^6 M^{-1}) wird der Effekt deutlich. Bereits *Frenksdorf* stellte diese Tendenzen bei Untersuchungen zu den Stabilitätskonstanten von Alkalimetall-Kronenetherverbindungen fest. [7, 8]

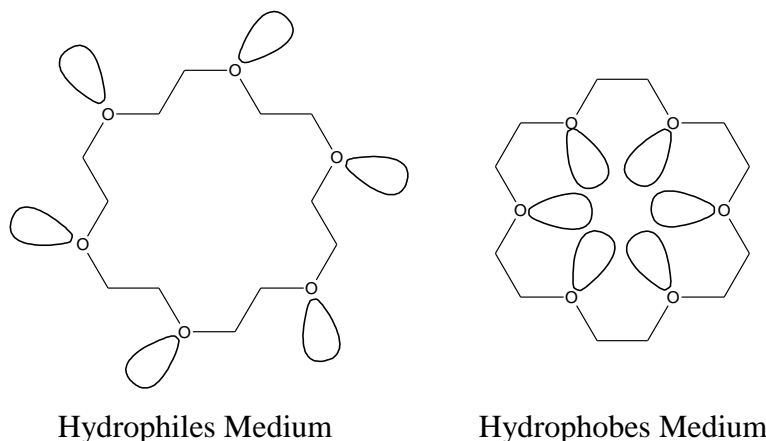


Abbildung 1.1: Konformationen von 18-Krone-6 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Die grundlegende Kationenselektivität von Kronenethern wird primär von der Ringgröße des jeweiligen Kronenethers bestimmt. Tabelle 1.1 und Abbildung 1.2 verdeutlichen besagte Selektivität. Die Untersuchungen der Komplexstabilitäten zeigen, dass die Verbindungen am stabilsten sind, wenn der Raumbedarf des Ions der Größe des Kronenetherhohlraums entspricht. Aufgrund unterschiedlicher Komplextopologien können aber auch andere stabile Komplexe gebildet werden. Durch Röntgenstrukturanalysen konnten unterschiedliche Komplextopologien ermittelt werden (Abbildung 1.3). In Kapitel 2 wird im Rahmen der Diskussion genauer auf die Bildung eingegangen. Sind die Kronenetherhohlräume zu klein, kann das Kation nicht in der Mitte des Hohlraums koordiniert werden, in der die Elektronendichte am höchsten ist. Sind die Hohlräume zu groß, können nicht alle Heteroatome des Kronenethers gleichzeitig das Kation binden. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Komplexstabilität und führt zu verschiedenen Komplextopologien. [7, 8, 14]

Zu beachten sind auch Kronenetherkomplexe, bei denen der Kronenether deutlich größer ist und sich dann vollständig um das Kation legt und dadurch optimal koordinieren kann. Auf diese Weise wirken auch die sehr stark koordinierenden Ionophore. Aufgrund der Ähnlichkeit zu den Ionophoren und der resultierenden biologischen Relevanz wurde intensiv nach weiteren komplexierenden Zyklen geforscht. Heute steht eine große strukturelle Variationsbreite an Kronenethern zur Verfügung. Neben den unterschiedlichen Ringgrößen können auch Substituenten wie Benzolreste angefügt werden. Benzolreste können – besonders in Anwesenheit schwach koordinierender Gegenionen – weiche Kationen auch über ihr π -Elektronensystem koordinieren. [13]

Tabelle 1.1: Größen einiger Alkalimetall-Kationen in Relation zum Hohlraumdurchmesser einiger Kronenether. [12]

| Kation | Durchmesser des Kations (KZ 6) / pm | Kronenether | Durchmesser des Kronenethers / pm |
|---------------|--|-------------|-----------------------------------|
| Li^+ | 152 | 12-Krone-4 | 120-150 |
| Na^+ | 204 | 15-Krone-5 | 170-220 |
| K^+ | 278 | 18-Krone-6 | 260-320 |
| Cs^+ | 334 | 21-Krone-7 | 340-430 |

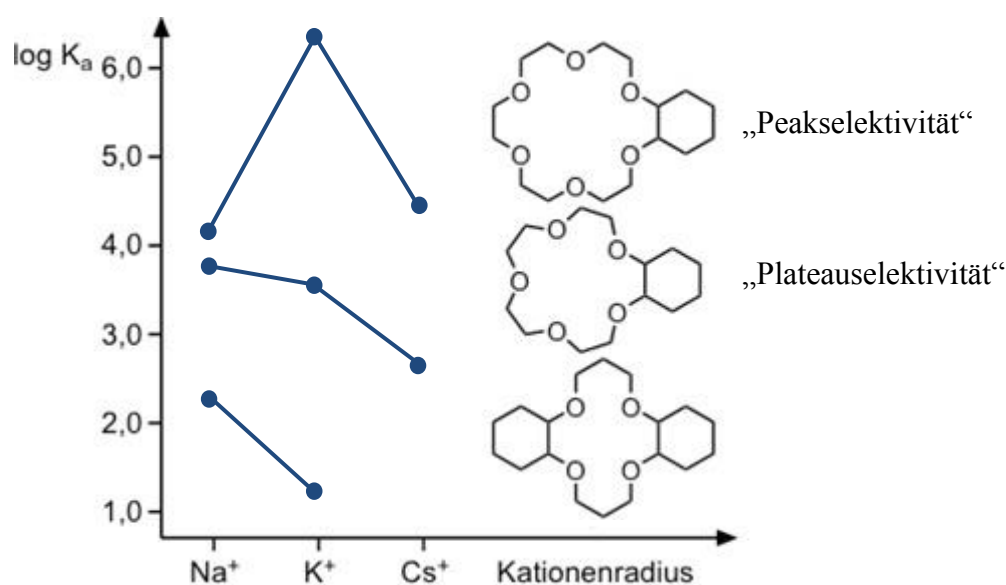


Abbildung 1.2: Gezeigt ist die Kationenselektivität in Abhängigkeit von der Ringgröße des Kronenethers in Methanol. [7, 8]

Außerdem können die Donoratome verändert werden. Neben Sauerstoff spielt vor allem Stickstoff (Azakronen) eine wichtige Rolle. Des Weiteren werden aber auch Verbindungen mit Schwefel-, Phosphor- oder Arsen-Atomen verwendet. Außerdem gibt es bicyclische Aminopolyether, bei denen zwei Brückenkopfstickstoffatome durch eine oder mehrere Ethoxygruppen enthaltende Brücken verbunden sind. [3, 5, 15] Auf diese Weise können gezielt die Bindungseigenschaften von Kronenethern verändert werden.

Frenksdorf untersuchte systematisch die Komplexstabilitäten verschiedener Polyetherkomplexe mit Alkali-, Erdalkali- und Silberkationen. Es konnte gezeigt werden, dass Kronenether mit Sauerstoffatomen als Donatoren eine höhere Affinität zu Alkali-Ionen haben, während Kronenether mit Stickstoffatomen anstelle von Sauerstoffatomen eine geringere

Affinität zu Alkali-Ionen und eine erhöhte Affinität gegenüber Silber-Ionen aufweisen. Kronenether mit harten Sauerstoffatomen als Donatoren bevorzugen entsprechend harte Hauptgruppenelemente zur Koordinierung, während Kronenether mit Stickstoff- oder Schwefelatomen besonders weiche Übergangsmetall-Ionen wie eben Silber bevorzugen. [8]

Hinsichtlich der Benennung von freien Kronenethern und von Metallat-Kronenether-Komplexen schlug *Lehn* die Bezeichnungen „Coronand“ für freie und „Coronat“ für Kronenether vor, die ein Metallion koordiniert haben. Bei polyzyklischen Verbindungen bezeichnet er die freien Liganden als „Kryptand“ und die Komplexe als „Kryptat“. [16]

In dieser Arbeit wurden nur Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Kronenethern synthetisiert. Dabei wurden Verbindungen mit den in Tabelle 1.2 aufgeführten Kronenethern dargestellt.

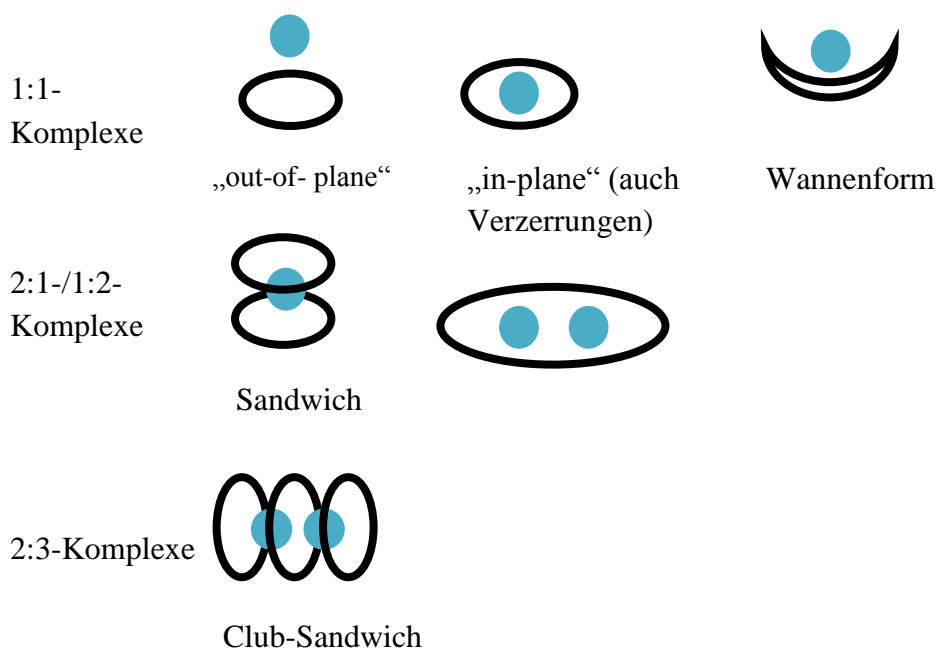
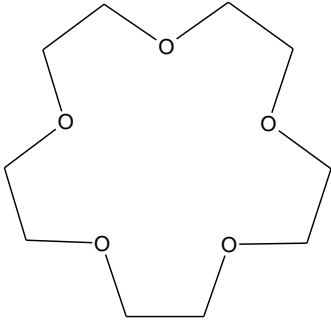
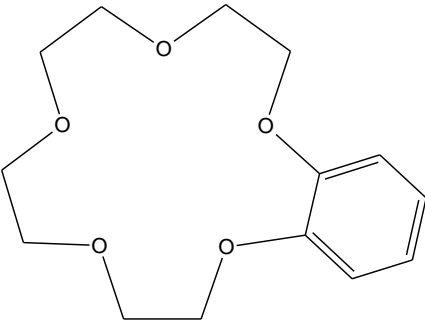
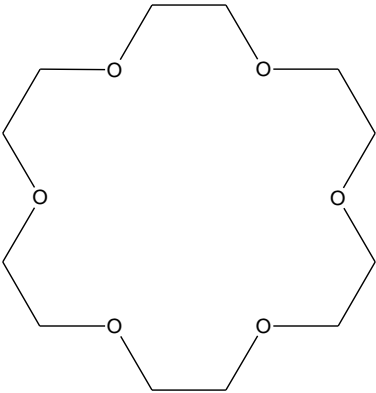
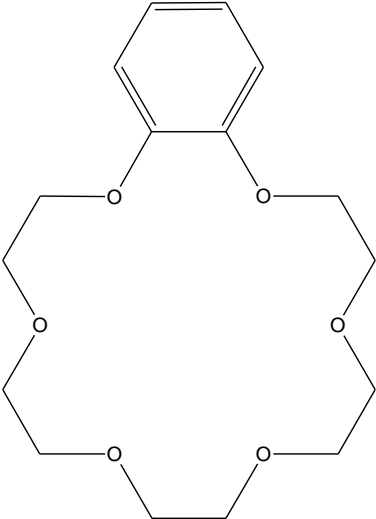


Abbildung 1.3: Komplextopologien, die von Kronenethern gebildet werden können. [14]

Tabelle 1.2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Kronenether.

| Kronenether | Molekülstruktur |
|------------------|--|
| 15-Krone-5 |  |
| Benzo-15-Krone-5 |  |
| 18-Krone-6 |  |
| Benzo-18-Krone-6 |  |

1.3 Chemie des Silbers

Silber besitzt als Vertreter der Münzmetalle einen silbrig-weißen Glanz, ist weich und hat die höchste thermische und elektrische Leitfähigkeit aller Metalle. [17] In der Natur kommt Silber als edles Metall aufgrund seines Standardpotentials von +0,7991 V auch gediegen vor. Ansonsten kommt es gebunden in sulfidischen Erzen vor. Archäologische Funde silberhaltiger Materialien und Schmuckstücke aus Ägypten sind auf ca. 4000 vor Christus datiert. Zwar wurde Gold früher entdeckt und genutzt, dennoch wurde Silber bereits in der Bronzezeit als Zahlungsmittel verwendet. Seit dem 17. Jahrhundert wurde Silbernitrat aufgrund seiner ätzenden und oxidierenden Wirkung zur Beseitigung von Wucherungen verwendet. [14] Große Verwendung fanden Silberhalogenide aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit in der Fotografie. Auch in Form von Amalgam (Hg / γ -Ag₃Sn) ist es z.T. bis heute von Bedeutung. [18]

Die elektronische Situation des Silbers ist im Wesentlichen für dessen Eigenschaften verantwortlich. Die Elektronenkonfiguration [Kr]5s¹4d¹⁰ weist ein s-Elektron in der Valenzschale auf und hat damit ähnliche Voraussetzungen wie die Alkalimetalle, wobei lediglich die gute elektrische Leitfähigkeit entsprechend ist. Insgesamt weisen die Bindungen in Silberverbindungen (wie allgemein bei den Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold) eher kovalenten Charakter auf. Aufgrund der schlechteren Abschirmung des s-Elektrons von der Kernladung durch die d-Elektronen der zweitäußersten Schale ist die erste Ionisierungsenergie im Vergleich zu den Alkalimetallen deutlich erhöht. Daher sind auch die Atomradien der Münzmetalle kleiner als die der Alkalimetalle, und die Münzmetalle sind härter und haben eine höhere Dichte. [17] Aufgrund der relativ geringen ersten Ionisierungsenergie von Silber im Vergleich zu den weiteren ist die mit Abstand beständigste Oxidationsstufe für Silber +I. Silber kommt in Verbindungen in den Oxidationsstufen < I (Ag₂F), + I (z.B. AgF), + II (z.B. AgF₂), +III (z.B. AgF₄⁻, Ag₂O₃) und +IV (z.B. Cs₂AgF₆) vor. Die zwei-, drei- und die vierwertige Stufe lässt sich – abgesehen von Ausnahmen – nur bei Stabilisierung durch Komplexbildung erhalten. Silber(II)-Komplexe sind vor allem mit stickstoff- oder schwefelhaltigen makrozyklischen Liganden bekannt. Besonders geeignet sind Porphyrin- [19] und Thiokronenether-Komplexe, da die Makrozyklen die Kationen sterisch abschirmen. Auf diese Weise konnten auch Komplexverbindungen mit der sehr unbeständigen Oxidationsstufe +III realisiert werden.

Interessant sind vor allem die Komplexverbindungen von Silber(I)-Ionen, die auch mit rein sauerstoffhaltigen Liganden stabil sind. Silber(I)-Ionen bilden mit stickstoff-, schwefel-

und phosphorhaltigen Liganden stabile Komplexe. Dabei ist die lineare Koordination typisch für Silber(I)-Komplexe. Allerdings treten auch Verbindungen mit Koordinationszahlen von 2 bis 6 auf. Die Koordinationszahl zwei wird über eine Hybridisierung des besetzten d_z^2 -Orbitals mit dem energetisch sehr ähnlichen, unbesetzten s-Orbital erklärt. Die Bildung von tetraedrischen Komplexen wird hingegen mit einer typischen sp^3 -Hybridisierung erklärt. [20] Entsprechend der thermodynamischen Studien von Lotz und dem Vergleich von Stabilitätskonstanten verschiedener Komplexe durch Ahrland ergibt sich die Reihenfolge $N > S > O$ für die Koordinationskraft verschiedener Liganden.

Diese Befunde lassen sich durch Molekülorbital-Betrachtungen untermauern. Bei Silber spielen zur Betrachtung der σ -Donorstärke lediglich die fünf 4d-Orbitale eine Rolle. Neben den e_g -Molekülorbitalen, welche Ligandencharakter haben, weisen die d_{xz} -, d_{xy} - und d_{yz} -Orbitale des Silber(I)-Ions t_{2g} -Symmetrie und die $d_{x^2-y^2}$ - und d_z^2 -Orbitale e_g^* -Symmetrie auf. [21] Die σ -Donorstärke des Liganden wirkt sich direkt auf den Abstand zwischen t_{2g} und e_g^* aus. Im Vergleich zu Sauerstoff liegen die Orbitalenergien der e_g -Orbitale bei Stickstoff aufgrund der geringeren Elektronegativität wesentlich höher. Daher passen sie wesentlich besser zu den Orbitalenergien der Silber-d-Orbitale, wodurch es zu einer besseren Orbitalwechselwirkung kommt. Außerdem ist die entsprechende Orbitalüberlappung aufgrund der passenden Orbitalgrößen besser. Daher sollten sauerstoffhaltige Kronenether eine höhere Affinität zu Alkali-Ionen und Aza-Kronenether entsprechend eine höhere Affinität zu Silber(I)-Ionen haben. Entsprechende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ergaben aber keine eindeutigen Ergebnisse.

1.4 Chemie der Alkalimetalle

In dieser Arbeit wurden die unterschiedlichen Affinitäten von Ag^+ -, Li^+ -, Na^+ - und K^+ -Ionen für Kronenether untersucht. Dabei wurden aufgrund der Größenunterschiede Lithium mit Kalium und Natrium mit Silber kombiniert. Die Chemie des Silbers wurde in Kapitel 1.3 dargelegt und ein kurzer Vergleich mit den Alkalimetallen durchgeführt. Dies soll im Rahmen der Einführung in die Chemie der Alkalimetalle aufgegriffen und stellenweise vertieft werden.

Die Alkalimetalle besitzen einen typisch metallischen Glanz, sind sehr weich, haben eine geringe Dichte und sind die reaktivsten Metalle, womit sie zu den stärksten Reduktionsmitteln gehören. Die Reaktivität und Reduktionsfähigkeit nimmt mit der Ordnungs-

zahl zu. An der Luft werden sie daher schnell oxidiert und kommen in der Natur nur in gebundener Form vor. Die Standardpotentiale sind stark negativ und werden von Natrium zu Caesium negativer. Lithium ist am unedelsten und hat einen anormal negativen Wert des Standardpotentials. Dies liegt an der besonders großen Hydratationsenthalpie des Li^+ -Ions; obwohl Caesium eine geringe erste Ionisierungsenergie hat, hat Lithium das negativere Standardpotential.

Die Eigenschaften von Lithium (Li), Kalium (K) und Natrium (Na) sind sehr ähnlich. [12] Insgesamt sind die Schmelzpunkte, Siedepunkte und Sublimationsenthalpien niedrig und nehmen mit steigender Ordnungszahl ab. Die Elektronenkonfiguration ist ns^1 und die entsprechend stabilste Oxidationsstufe ist +I. Die erste Ionisierungsenergie ist jeweils gering und sinkt mit der Ordnungszahl. [14, 17]

Für die präparative Chemie spielen die organischen Verbindungen des Lithiums (z.T. auch die der anderen Alkalimetalle) eine wichtige Rolle als Katalysatoren und Reaktionsmittel. Natrium ist aufgrund seiner hohen Reduktionskraft ein Ausgangsstoff zur Synthese anderer Verbindungen und wird auch in Natriumbatterien genutzt. Kalium wird hauptsächlich in Form von Verbindungen als Düngemittel verwendet. Natrium- und Kalium-Ionen spielen zudem im Organismus eine wesentliche Rolle. Sie sind grundlegend an der Erzeugung der Nervensignale beteiligt, bei deren Entstehung auch Komplexverbindungen mit Proteinen eine Rolle spielen. Das in Kapitel 1.1 beschriebene Cyclodepsipeptid-Antibiotikum „Valinomycin“ bildet mit K^+ -Ionen einen stabilen Komplex. Dieses „Ionophor“ funktioniert ähnlich wie die Kalium-Natrium-ATPasen in tierischen Zellen, die die Ionenkonzentrationen aufrechterhalten, die zur Erzeugung der Nervensignale notwendig sind. [9, 14]

Im Vergleich zu Silberverbindungen weisen die Alkalimetallverbindungen einen deutlich geringeren kovalenten Bindungsanteil auf. Der kovalente Anteil der Bindungen nimmt außerdem mit der Ordnungszahl Z ab. Dies wird auch durch die insgesamt kleinen, mit Z abnehmenden Dissoziationsenergien der M_2 -Moleküle in der Gasphase widerspiegelt (Li_2 : 111 kJ/mol – K_2 : 51 kJ/mol). Bei Komplexverbindungen sind die Wechselwirkungen daher als elektrostatisch und weniger als kovalent anzusehen. [14]

Die Bildung von Komplexen aus Kronenethern und Alkalimetall-Ionen wurde bereits mehrfach untersucht. Durch die Komplexierung der Kationen können entsprechende Alkalimetallsalze leichter in organischen Lösemitteln gelöst werden. Die Koordinationseinheiten gehen dabei aufgrund ihrer geringen Oberflächenladungsdichte nur sehr schwache Wechselwirkungen mit Anionen oder Lösungsmittelmolekülen ein. Entsprechende Struktur motive und Komplexstabilitäten wurden bereits im Kapitel 1.1 erläutert. Als wesentli-

cher Faktor für die Einlagerung des Kations in die Kavität des Kronenethers ist dabei das Verhältnis von Ionendurchmesser der Kationen und dem Ringdurchmesser von Bedeutung, damit die Ringsauerstoffatome in koordinativem Abstand zum Kation liegen. Zusätzlich spielen andere potenzielle Koordinationspartner wie Wasser eine Rolle, da die Hydratisierungsenthalpie der Alkalimetall-Kationen mit steigender Ordnungszahl Z sinkt. Im Vergleich ist aber auch die Hydratisierungsenthalpie des Silber-Ions recht hoch. Hier kommt bei der Komplexbildung aber der höhere kovalente Bindungsanteil bei der Komplexbildung zum Tragen. [12, 14]

Tabelle 1.3: Hydratisierungsenthalpien einiger Alkalimetall-Ionen und des Ag^+ -Ions. [14]

| | Li^+ | Na^+ | K^+ | Ag^+ |
|--|---------------|---------------|--------------|---------------|
| Hydratisierungs-Enthalpie $\Delta H_{\text{Hydr.}} [\text{kJ}]$ | - 521 | - 406 | - 322 | - 486 |

Interessant sind auch die Alkalimetall-Anionen M^- , die beim Lösen von Alkalimetallen in Aminen oder Polyethern in geringer Menge durch Disproportionierung auftreten. Neben solvatisierten Kationen M^+ treten auch Verbindungen mit solvatisierten Elektronen auf. Bei Kalium werden bevorzugt solvatisierte Elektronen, bei Natrium Alkalimetall-Anionen M^- (Alkalid) gebildet. Die Löslichkeit der Alkalimetalle und damit die Konzentration der Alkalide lässt sich durch den Zusatz von Kronenethern und Kryptanden stark steigern, da diese sehr stabile Komplexe mit den Kationen bilden. Entsprechende Kristalle ($[\text{Na}(\text{crypt-222})]^+\text{Na}^-$, $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+\text{e}^-$, $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]^+\text{e}^-$ konnten unter geeigneten Bedingungen gewonnen werden. [14]

Als wesentlich bleibt noch anzumerken, dass die entsprechenden Komplexe mit Kronenethern bzw. die Komplexbildung zunehmend für Lösungsmittelextraktionen, Phasentransferkatalysen, die Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen und die Beeinflussung des Ablaufs chemischer Reaktionen, z.B. durch Erhöhung der Nucleophilie der Anionen, Verwendung finden. Außerdem stellen Alkalimetall-Kronenether-Verbindungen Modellverbindungen zum Verständnis biologischer Protein-Alkalimetall-Komplexverbindungen dar. [14]

1.5 Chemie der Seltenen Erden

Neben einwertigen Kationen standen auch besonders die dreiwertigen Seltenerd-Kationen im Fokus dieser Arbeit. Aufgrund der bekannten periodischen und aperiodischen Eigenschaften wurden vor allem frühe Seltenerd-Kationen mit späten Seltenerd-Kationen kombiniert. Natürlich spielte hierbei auch die röntgenographische Unterscheidbarkeit eine wesentliche Rolle. Im Folgenden werden zuerst besagte periodischen und aperiodischen Eigenschaften kurz beschrieben, um erwartete Trends für das Koordinationsverhalten gegenüber Kronenethern bei Konkurrenz verschiedener Kationen darzulegen.

Die Elemente der 3. Nebengruppe (Scandium, Yttrium und Lanthan) werden zusammen mit den Lanthanoiden (Cer bis Lutetium) als Selten-Erd-Elemente bezeichnet. Die Elemente der dritten Nebengruppe weisen die Elektronenkonfiguration $[X](n-1)d^1ns^2$ auf, während bei den Lanthanoiden sukzessive die 4f-Niveaus mit Elektronen besetzt werden. Da aber die 6s-, 5d- und 4f-Niveaus ähnliche Energien haben, ist die Auffüllung unregelmäßig, wobei eine Bevorzugung der halbbesetzten ($4f^7$) und vollbesetzten ($4f^{14}$) 4f-Unterschale erkennbar ist. [14, 22]

Bei Scandium, Yttrium und Lanthan als Elemente der 3. Nebengruppe tritt ausschließlich die Oxidationsstufe +3 auf, da die M^{3+} -Ionen Edelgaskonfiguration aufweisen. Die Ionen sind diamagnetisch und farblos. Bei den Lanthanoiden tritt ebenfalls hauptsächlich die Oxidationsstufe +3 auf. Da die Ln^{3+} -Ionen zusätzlich ähnliche Radien wie Y^{3+} und Sc^{3+} haben, besteht eine große Ähnlichkeit in der Chemie der Elemente. Durch das Auffüllen der drittäußersten Schale ändern sich die Eigenschaften beim Hinzukommen eines neuen Elektrons bei den Lanthanoiden nur wenig, weshalb sich die Lanthanoide, Scandium, Yttrium und Lanthan sehr ähneln. Daher liegen sie meistens vergesellschaftet vor und sind in den von ihnen gebildeten Strukturen austauschbar, kommen aber in gewöhnlichen gesteinsbildenden Mineralien aufgrund ihrer Größe kaum vor. Die frühen Seltenen Erden (Ceriterden) stehen dabei dem Lanthan näher, während die späten Seltenen Erden (Yttererden) eher dem Yttrium nahe stehen. Trotz ihres Namens sind die Seltenen Erden keine besonders seltenen Elemente. [12, 14, 22]

Neben der Oxidationsstufe +3 treten die Oxidationsstufen +2 und +4 auf. Dies gilt besonders für die Elemente nach Lanthan, vor bzw. nach Gadolinium und vor Lutetium, da deren dreiwertige Kationen jeweils leere, volle oder halbvolle f-Niveaus aufweisen. Durch die

anderen Oxidationszahlen können einige der entsprechenden Elemente (Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}) eine ebenfalls stabile Konfiguration (f^0 , f^7 , f^{14}) erreichen.

Die Metalle sind glänzend, unedel, reaktionsfreudig und laufen an der Luft an. Die physikalischen Eigenschaften sind weitestgehend periodisch. Da Europium und Ytterbium im metallischen Zustand aufgrund ihrer Elektronenkonfigurationen ($4f^7 6s^2$ bzw. $4f^{14} 6s^2$) lediglich zwei Elektronen zum Elektronengas beitragen und damit schwächere Bindungen eingehen, weisen die Dichten, die Schmelzpunkte und die Sublimationsenthalpien bei diesen Elementen Minima auf, während die entsprechenden Atomradien am größten sind. Die Standardpotentiale Ln/Ln^{3+} ändern sich hingegen kontinuierlich (aperiodisch; Ce: -2,48V nach Lu: -2,25 V) und sind stark negativ. Die Metalle reagieren daher mit Wasser und Säuren unter Wasserstoffentwicklung, was eine Passivierungsschicht verhindern kann. Ebenfalls aperiodisch nehmen die Radien der Ln^{3+} -Ionen mit der schrittweisen Zunahme der Kernladung mit zunehmender Ordnungszahl ab. Diese so genannte Lanthaniden-Kontraktion bewirkt, dass die Atom- und Ionenradien der Homologen, zwischen denen die Lanthanoiden stehen, sehr ähnlich sind. [12] Dies liegt an der schwächeren Abschirmung der zunehmenden Kernladung durch die f-Elektronen der drittäußersten Schale. Die innerliegenden 4f-Niveaus sind gegen äußere Einflüsse weitestgehend abgeschirmt und werden nur wenig durch die Liganden beeinflusst. Daher kommt es nur zu einer geringen Ligandenfeldaufspaltung (ca. 100 cm^{-1}) und sehr scharfen f-f-Übergängen. Die Farben sind daher praktisch unabhängig von der Umgebung. [12, 14, 22]

Aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion nimmt gleichzeitig die jeweilige Hydratationsenthalpie ($\Delta E_{\text{Hydr.}}$) kontinuierlich mit Z von Lanthan (-3238 kJ/mol) zum Lutetium (-3760 kJ/mol) zu. Yttrium gliedert sich entsprechend seines Ionenradius in die Reihe ein, während Scandium aufgrund seiner geringen Größe eine noch etwas höhere Hydratationsenthalpie aufweist (-3960 kJ/mol). Daher steigt die Affinität gegenüber Wasser als Ligand an. Spätere Seltenerd-Ionen werden daher bevorzugt Wasser als Koordinationspartner aufweisen. [14]

Die Kationen bevorzugen als harte Lewis-Säuren insgesamt harte Lewis-Basen wie Fluorid oder sauerstoffhaltige Liganden. Die Bindungen haben damit einhergehend eher elektrovalenten als kovalenten Charakter. Die bevorzugte Koordinationszahl ist neun wie bei den Hydroxiden oder den Hydraten oder sechs wie bei den meisten Halogenid-Komplexen. In Anwesenheit stärker koordinierender, anionischer Lewis-Basen entstehen hydratisierte Komplexe mit den Anionen als Liganden. Sauerstoffreiche Anionen wie Nitrat, Sulfat oder Carbonat treten oft als zweizählige Chelatliganden auf, wodurch sehr hoch koordinierte

Lanthanoid-Kationen (KZ 12) wie in $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ (oktaedrische Koordination) entstehen. Auch in den Lanthanoid-Kronenetherkomplexen wie $[\text{Nd}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ werden die Lanthanoid-Kationen zwölffach koordiniert. Besagte Koordinationsmotive sind bei den verschiedenen hergestellten Verbindungen dieser Arbeit entsprechend aufgetreten. [14]

Die Neigung zur Komplexbildung ist insgesamt eher gering. [12] Dabei nimmt die Stabilität der Komplexe prinzipiell von Y^{3+} nach La^{3+} ab, während die Tendenz zur Bildung anionischer Komplexe von La^{3+} nach Lu^{3+} zunimmt. Dementgegen nimmt die Tendenz zum Ionenaustausch der dreiwertigen Lanthanoid-Kationen mit Kationentauschern mit abnehmendem Ionenradius vom Lanthan zum Lutetium ab. Durch eine Kombination beider Effekte können die Seltenerd-Kationen getrennt werden. Da die Liganden nur einen geringen Einfluss auf die weiter innen liegenden f-Niveaus bzw. die Termenergien haben, müssen beide Effekte genutzt werden. Diesbezüglich spielt die spezifische Selektivität der Kationen im Kontext zu unterschiedlichen Liganden unter verschiedenen Bedingungen eine entscheidende Rolle. Vor Anwendung dieser Methode waren deutlich aufwändigere Verfahren zur Trennung der Seltenerd-Kationen – wie die fraktionierte Fällung oder die fraktionierte Destillation – notwendig. Eine weitere Möglichkeit der Trennung der Lanthanoide verläuft über Wertigkeitsänderungen der Kationen. [14, 22]

1.6 Anionen als Co-Liganden und die Rolle von Wasser

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den Kronenethern negativ geladene Co-Liganden bei der Synthese der Verbindungen verwendet. Die Co-Liganden stehen in Konkurrenz mit den Kronenethern um eine Koordination zu den jeweiligen Kationen. Da auf diese Weise neben der Konkurrenz der Kationen um die Koordination mit dem Kronenether ein weiterer Einflussfaktor hinzukommt, wurden insgesamt eher schwach koordinierende Anionen verwendet, die nicht in der Koordinationssphäre auftreten sollten. Bei den Seltenen Erden wurde zudem Nitrat als Co-Ligand verwendet, da dieses zwar in die Koordinationssphäre eintritt, aber dennoch genügend Raum für die Koordination eines Kronenethers lässt. Bei den Seltenen Erden trat als weiterer Konkurrent um die Koordinationssphäre regelmäßig Wasser auf und hatte oft entscheidenden Einfluss auf die Strukturbildung. Diese Aspekte werden in Kapitel 2 genauer erläutert. Tabelle 1.4 liefert einen Überblick über die verwendeten Co-Liganden.

Tabelle 1.4: Übersicht über die verwendeten Co-Liganden.

| Co-Ligand | Summenformel |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| Nitrat | $(\text{NO}_3)^-$ |
| Trifluormethansulfonat („Triflat“) | $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ |
| Perchlorat | $(\text{ClO}_4)^-$ |
| Tetrafluoroborat | $(\text{BF}_4)^-$ |
| Hexafluorophosphat | $(\text{PF}_6)^-$ |
| Trifluoracetat | $(\text{F}_3\text{C}_2\text{O}_2)^-$ |

2. Ergebnisse und Diskussion

Kern dieser Arbeit ist die Untersuchung der Möglichkeit der selektiven Strukturbildung durch Kronenether mit unterschiedlichen Kavitäten in Anwesenheit unterschiedlich großer Kationen. Zentral war dabei die Frage, ob es abhängig von der Größe des jeweils gewählten Kronenetherhohlraums Präferenzen für bestimmte Kationen gibt. Zur systematischen Untersuchung wurden jeweils zwei Kationen mit unterschiedlichem Ionenradius zur Verfügung gestellt. Neben der Kombination unterschiedlicher Seltenerd-Kationen wurden auch die Kombinationen K^+/Li^+ , Ag^+/Na^+ und die Kombination von einwertigen Silber-Ionen und verschiedenen Seltenerd-Ionen untersucht. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über alle synthetisierten Verbindungen, während in Tabelle 2.2 alle durchgeführten Versuche aufgeführt sind. Zum Teil konnten bei Versuchen zwar Einkristalle isoliert, aber die Strukturen nicht vollständig gelöst werden (siehe Kapitel 2.1.1).

Tabelle 2.1: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen.

| Seltenerdkomplexe mit Kronenethern | Silber-Komplexe mit Kronenethern |
|--|-------------------------------------|
| $[M(15K5)(NO_3)_3]$, M = La, Ce | $[Ag(15K5)Triflat]$ |
| $[M(18K6)(NO_3)_3]$, M = La, Ce | $[Ag_2(18K6)_3](BF_4)_2$ |
| $[Nd(H_2O)_4(NO_3)_3]_2(15K5)(H_2O)_2$ | $[Ag_2(18K6)_3](PF_6)_2$ |
| $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ | $[Ag_2(B15K5)_2][La(NO_3)_5(H_2O)]$ |
| $[Dy(H_2O)_3 18K6][(H_2O)18K6](ClO_4)_3$ | $[Ag_2(B18K6)_2(Triflat)_2]$ |
| $[Lu(H_2O)_8](ClO_4)_3(B15K5)_2(H_2O)$ | $[Na(B18K6)][Ag_2(Tfa)_3]$ |
| $[Lu(H_2O)_8]_2(ClO_4)_6(18K6)_3$ | Kalium-Komplexe mit Kronenethern |
| $[Gd(H_2O)_7(NO_3)]_2Cl_4(15K5)_3(H_2O)_2$ | $[K(B18K6)(BF_4)]$ |
| | $[K(B15K5)_2](BF_4)$ |
| | $[(H_3O)(18K6)Triflat]$ |

Tabelle 2.2: Übersicht über Versuche zur selektiven Kristallisation von Seltenerd-Ionen mit Hilfe von Kronenethern.

| Edukte | Krone, Lösungsmittel | Produkt(e) |
|---|---|--|
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, THF | $[\text{La}(15\text{K5})(\text{NO}_3)_3]$ |
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, EtOH | $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})^1$ |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, THF | $[\text{Ce}(15\text{K5})(\text{NO}_3)_3]$ |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, EtOH | $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})^1$ |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, THF | $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})(\text{H}_2\text{O})_2$ |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, EtOH | $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})(\text{H}_2\text{O})_2$ |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, THF | $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})^1$ |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, THF | $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})^1$ |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ | 15K5, THF | $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})^1$ |
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 18K6, THF | NS: $[\text{La}18\text{K6}(\text{NO}_3)_3]$ |
| | | Lösung: $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K6})$ |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ | 18K6, THF | NS: $[\text{Ce}18\text{K6}(\text{NO}_3)_3]$; |
| | | Lösung: $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K6})$ |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ | 18K6, THF | $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K6})^2$ |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ | 18K6, THF | $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K6})^2$ |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ | 18K6, THF | $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K6})^2$ |
| $\text{GdCl}_3 + \text{AgNO}_3$ | 15K5, THF | $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ |
| $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3$ | 18K6, THF | $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_318\text{K6}][(\text{H}_2\text{O})18\text{K6}](\text{ClO}_4)_3$ |
| $\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{Lu}(\text{OH})_3 + \text{HClO}_4$ | B15K5, EtOH | $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ |
| $\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{Lu}(\text{OH})_3 + \text{HClO}_4$ | 18K6, EtOH | $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$ |
| $\text{KOH} + \text{LiOH} + \text{HBF}_4$ | B18K6, $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} (1:1)$ | $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ |
| $\text{KOH} + \text{LiOH} + \text{HBF}_4$ | B15K5, $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} (1:1)$ | $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$ |
| $\text{KOH} + \text{LiOH} + \text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ | 18K6, $\text{ACN} : \text{MeOH} (3:1)$ | $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K6})\text{Triflat}]$ |
| $\text{AgBF}_4 + \text{LaCl}_3$ | 18K6, THF | $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ |
| $\text{AgPF}_6 + \text{LaCl}_3$ | 18K6, THF | $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ |
| $\text{AgPF}_6 + \text{YCl}_3$ | 18K6, THF | $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ |
| $\text{Ag}(\text{F}_3\text{CSO}_3) + \text{LaCl}_3$ | 15K5, THF | $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$ |
| $\text{AgNO}_3 + \text{La}(\text{NO}_3)_3$ | B15K5, THF | $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ |
| $\text{Ag}(\text{F}_3\text{CSO}_3) + \text{YCl}_3$ | B18K6, THF | $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$ |
| $\text{NaOH} + \text{Ag}(\text{F}_3\text{C}_2\text{O}_2) + \text{HF}_3\text{C}_2\text{O}_2$ | B18K6, $\text{DCM} : \text{EtOH} (1:1)$ | $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ |

¹: Strukturen nicht endgültig gelöst

²: nur Zellbestimmung durchgeführt







Neben der selektiven Kristallisierbarkeit galt ein besonderes Augenmerk auch den jeweils realisierten Strukturen. Im Verlauf der Arbeit konnten typische Komplexstrukturen erhalten werden und besonders Rückschlüsse auf die Auswirkungen des Lösungsmittels gezogen werden.

Als Gegenionen dienen vor allem schwach koordinierende Anionen, um die Einlagerung des Metall-Ions in die Kronenetherstruktur zu ermöglichen und die Strukturbildung möglichst wenig zu beeinflussen. Durch den konkurrierenden Einfluss der Co-Liganden kann eine vorhandene Selektivität unter Umständen nicht untersucht werden, da stark koordinierende Liganden mit dem neutralen Liganden – hier den Kronenethern – um das Kation konkurrieren. Bei Seltenerd-Kationen kommt in der Regel Wasser als Konkurrent um einen Platz in der Koordinationssphäre in Frage und tritt aufgrund der hohen Oxophilie auch regelmäßig als Ligand auf. Bei der Wahl von stärkeren Co-Liganden wie Nitrat treten diese ebenfalls in der Koordinationssphäre auf, und es kommt seltener zu einer Einlagerung des Kations in die Kavität des Kronenethers. Besonders bei Seltenerd-Kationen spielt dies eine wesentliche Rolle. Je nach gewählten Kationen ist das Koordinationsverhalten der Anionen unterschiedlich. Anionen wie Nitrat oder Triflat gehen eher stärkere Wechselwirkungen zu den gewählten Kationen ein. In $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ bevorzugen die Nitrat-Ionen eine Koordination am Lanthan-Ion, während die Silber-Ionen im Kronenetherhohlraum koordiniert werden. In $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ liegt Na^+ im Kronenetherhohlraum, während die Ag^+ -Ionen von drei Trifluoracetat verbrückt werden. Schwächer koordinierende Anionen wie Perchlorat oder Tetrafluoroborat treten in der Regel nicht koordinierend auf. In $[\text{K}(\text{B15K5})_2(\text{BF}_4)]$ liegen die Tetrafluoroborat-Anionen allerdings in assoziativem Abstand, der eher als elektrostatische Anziehung interpretiert werden kann, zum K^+ -Ion.

Die Stärke, mit der ein Anion koordiniert, hängt im zum einen von der Basizität und zum anderen von der Größe ab. Schwach koordinierende Anionen sind relativ groß, weshalb die attraktive Coulomb-Wechselwirkung kleiner ist, da sie umgekehrt proportional zum Abstand zweier Punktladungen ist. Aus dem größeren Abstand resultiert bei großen Anionen eine geringere Coulomb-Energie als bei einem kleineren Anion. Zudem spielen die aufgrund der größeren Oberfläche geringere Partialladung, aber auch sterische Abschirmungseffekte, eine wesentliche Rolle. In der Literatur werden verschiedene Konzepte zur Konstruktion schwach koordinierender Anionen diskutiert. Dabei handelt es sich in der Regel um eine Kombination starker Lewis-Säuren mit starken Lewis-Basen, die nach dem HSAB-Konzept sehr stabil sind. Auf diese Weise soll die Wahrscheinlichkeit der Koordination des Anions am Metall-Ion verringert werden. [12, 14, 23]

Je nach Kombination der Metall-Ionen mit den Anionen können neben der Einflussnahme durch die Koordination des Anions Probleme in Bezug auf das Löslichkeitsprodukt oder die thermodynamische Stabilität der entsprechenden Ionenverbindung auftreten. So kristallisierte beim Versuch, Komplexverbindungen der Kronenether mit Kalium- bzw. Silber-Ionen mit Perchlorat- bzw. Tetrafluorborat-Anionen zu erhalten, in vielen Fällen das jeweilige Salz aus. Abbildung 2.3 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Anionen und ihre relative „Koordinationskraft“. [23, 35]

Tabelle 2.3: Gezeigt sind die verwendeten Anionen und deren Koordinationskraft.

| Co-Ligand | Struktur | Relative „Koordinationskraft“ |
|---|---|-------------------------------|
| Nitrat, NO_3^- |  | Stark koordinierend |
| Triflat, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ |  | Mittelstark koordinierend |
| Perchlorat, $(\text{ClO}_4)^-$ |  | Schwach koordinierend |
| Tetrafluorborat, $(\text{BF}_4)^-$ |  | Schwach koordinierend |
| Hexafluorophosphat, $(\text{PF}_6)^-$ |  | Schwach koordinierend |
| Trifluoracetat $(\text{F}_3\text{C}_2\text{O}_2)^-$ |  | Stark koordinierend |

Seit den ersten Untersuchungen von *Pedersen* sind 1:1-Strukturen bekannt, bei denen die Kationen den Kronenetherhohlraum weitestgehend oder ganz ausfüllen. Bei sehr großen Kronenethern und kleinen Kationen kann es auch zu den bereits genannten 2:1-Strukturen kommen, so dass sich zwei Kationen im Kronenetherhohlraum befinden. Ist das Kation hingegen zu groß für den Kronenetherhohlraum, treten bevorzugt 1:2-Strukturen auf, wobei das Kation oberhalb des Kronenetherhohlraums liegt und von zwei Kronenethern koordiniert wird. Seltener sind 2:3 Strukturen (Club-Sandwich-Komplexe), von denen zwei im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden konnten ($[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$). Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die Durchmesser der Hohlräume der verwendeten Kronenether und die Durchmesser der Kationen. Dabei wurde jeweils der Durchmesser entsprechend der vorliegenden Koordinationszahl gewählt. [24] Zu bedenken bleibt, dass bei den nicht vom Kronenether koordinierten Kationen durch den Kronenether eine höhere Koordinationszahl und entsprechend ein größerer Ionenradius feststellbar wäre.

Tabelle 2.4: Größen ausgewählter Kronenetherhohlräume und der verwendeten Kationen. [24, 1, 2]

| Kronenether | | Hohlraumdurchmesser / pm |
|------------------|-------------------------|--------------------------|
| 15-Krone-5 | | 170-220 |
| Benzo-15-Krone-5 | | 170-220 |
| 18-Krone-6 | | 260-320 |
| Metallion | Koordinationszahl | Ionendurchmesser / pm |
| La ³⁺ | 10 (in der Struktur 11) | 282 |
| | 12 | 300 |
| Ce ³⁺ | 10 (in der Struktur 11) | 278 |
| | 12 | 296 |
| Nd ³⁺ | 9 (in der Struktur 10) | 260 |
| Lu ³⁺ | 8 | 223,4 |
| Dy ³⁺ | 9 | 244,6 |
| Y ³⁺ | 9 | 243 |
| Gd ³⁺ | 9 | 249,4 |
| Ag ⁺ | 5 | 252 |
| K ⁺ | 6 (+3) | 276 |
| Na ⁺ | 7 | 252 |

Wie in der Literatur an vielen Beispielen gezeigt wurde, hat entsprechend der Quotient aus dem Durchmesser des Kronenetherhohlraums und dem Ionendurchmesser ($Q = \varnothing_{\text{Kronenether}} / \varnothing_{\text{Kation}}$) des koordinierten Metalls einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturbildung. Nimmt Q wie bei $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$ Werte unter eins an, so treten bevorzugt 1:2-Strukturen auf, da das Kation oberhalb der Ausgleichsebene der Ethersauerstoffatome (gedachte Ebene, die durch die Ringsauerstoffatome gezogen wird) liegt, und so genügend Platz für die Koordination eines weiteren Kronenethers zur Verfügung steht. Es können auch Club-sandwich-Strukturen („Tripledecker“) auftreten wie bei $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$. Bei Werten um eins treten vor allem 1:1-Strukturen wie bei $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ auf, während bei höheren Werten auch 2:1-Strukturen auftreten können. Dabei spielt das Koordinationsverhalten des Anions eine wesentliche Rolle. Tritt es in der Koordinationssphäre auf, ist in der Regel kein Platz mehr für die Koordination durch einen

weiteren Kronenether, und es kommt zu einer 1:1-Struktur wie bei $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$ ($Q = 0,65 - 0,84$) oder bei $[\text{Ag}(\text{15K5})\text{Triflat}]$ ($Q = 0,67 - 0,87$). [1, 2, 3, 8, 23, 25]

Im Fall von $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ wird das Na^+ -Ion trotz seiner ungünstigeren Größe in der Kavität gebunden, während die Ag^+ -Ionen durch Trifluoracetate koordiniert werden.

In der Literatur werden bei Seltenerd-Kationen häufig Strukturen beschrieben, in denen keine direkte Koordination des Kronenethers zum Kation stattfindet, sondern die Kronenether über Wasserstoffbrückenbindungen an koordinierende Moleküle assoziiert sind (second-sphere-Koordination). [26, 27] Dabei spielt die Konformation des Kronenethers eine wesentliche Rolle. Die Sauerstoffatome des Kronenethers sind Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und können solche mit koordinierenden Molekülen ausbilden. Besonders bei einer verbrückenden Wirkung des Kronenethers, bei der Ketten oder „Clubsandwichstrukturen“ entstehen können, kann die Ausrichtung der Sauerstoffatome sehr differieren, so dass es zu „speziellen“ („unique“) Kronenetherlagen kommt. Dabei weisen prinzipiell auf der gleichen Lage liegende Kronenether unterschiedliche Konformationen auf, so dass zur Beschreibung größere asymmetrische Einheiten nötig sind. Aufgrund der möglichen auftretenden Pseudosymmetrie kann es zu Problemen bei der Strukturlösung kommen. Eben solche Probleme verhindern wahrscheinlich das Lösen der isotypen Strukturen $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2 (\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (mit $\text{M} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Yb}$). Dabei treten bei den Kronenethern unterschiedliche Ausrichtungen der Sauerstoffatome auf. Typisch sind alternierende Ausrichtungen, was über den Torsionswinkel bzw. die gauche-Stellung beschrieben werden kann. Für 15-Krone-5 ergibt sich typischerweise eine formale Abfolge der Torsionswinkel O-C-C-O von $(g^+)aa(g^-)aa(g^+)aa(g^-)ag^-(g^-)aa$ mit einem gauche-Winkel von $\pm 60^\circ$. An einer Stelle wird die alternierende Abfolge aufgrund der Molekülstruktur unterbrochen. Zur Vereinfachung kann die Konformation als „3-up, 2-down“ oder als „++-+-“, beschrieben werden. Abbildung 2.1 zeigt die entsprechende Ausrichtung beim verbrückenden Kronenether aus $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Je nach Struktur ist die Ausrichtung deutlicher oder weniger deutlich zu erkennen. [26, 27]

Bei 18-Krone-6 sind die Verhältnisse entsprechend als „3-up, 3-down“ oder „+-+--+“ beschreibbar (Abbildung 2.2). Diese Ausrichtung kommt bei unverzerrten Kronenethern vor und entspricht den typischen Bindungswinkeln gesättigter Kohlenstoffverbindungen. Durch die Koordination von Kationen oder das Einbinden von Wasserstoffbrückenbindungen kann es zu Abweichungen der Ausrichtungen kommen. Bei $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$ sind die Sauerstoffatome des verbrückenden Kronenethers untypisch in einer „++-+00“-Ausrichtung angeordnet. Dies liegt zum einen an unterschiedlichen

Möglichkeiten, Wasserstoffbrückenbindungen zu koordinierenden Wassermolekülen auszubilden und zum anderen daran, dass auf einer Seite nur ein verbrückendes Wassermolekül zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung steht. Durch die Relation der Größe dieses Wassermoleküls zum Kronenetherhohlraum können nicht in alle Richtungen optimal Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden.

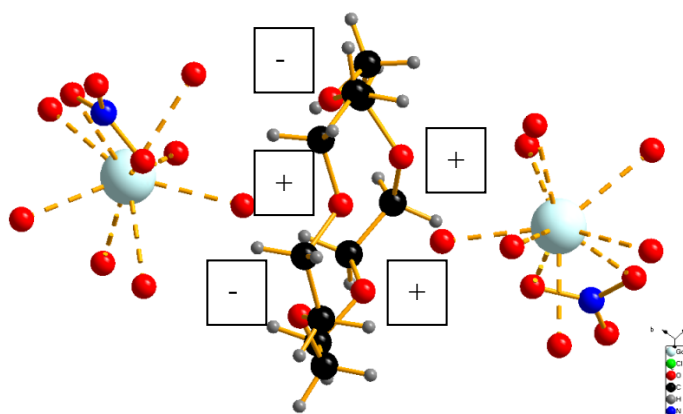


Abbildung 2.1: Ausrichtung der Ethersauerstoffatome des verbrückenden Kronenethers bei $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Struktur ist typisch in „3-up, 2-down“- bzw. „++--,-“-Ausrichtung.

Die Sauerstoffatome der endständigen Kronenether aus über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften „Tripledeckern“ sind in der Regel in Richtung des Koordinationspolyeders aus Metall-Ion und Liganden ausgerichtet. Sind Metall-Ionen direkt durch den Kronenether komplexiert, so sind in der Regel alle Ethersauerstoffatome zum koordinierten Metall-Ion ausgerichtet und aus der Ausgleichsebene gedreht. Ein besonders gutes Beispiel stellen die Tripledecker in $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ dar. [27] Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über die erhaltenen Strukturen. Es treten Verbindungen der 1:1-, 1:2- und 2:3-Strukturtypen auf. Zusätzlich konnten mehrere assoziierte, über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Verbindungen hergestellt werden.

$[\text{La}(15\text{K5})(\text{NO}_3)_3]$ [29], $[\text{Ce}(15\text{K5})(\text{NO}_3)_3]$ [30], $[\text{La}(18\text{K6})(\text{NO}_3)_3]$ und $[\text{Ce}(18\text{K6})(\text{NO}_3)_3]$ [26, 28] sind bereits bekannt, wurden aber unter dem Aspekt der selektiven Isolierung bei Anwesenheit verschieden großer Kationen gewonnen. Ebenso sind in der Literatur bereits Verbindungen der Typen $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Er}$) [27] und $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K6})$ (mit $\text{M} = \text{Sm-Yb}$) [28] bekannt, wobei neue Vertreter synthetisiert werden konnten. Zusätzlich wurde von $[\text{La}(15\text{K5})(\text{NO}_3)_3]$ und $[\text{Ce}(18\text{K6})(\text{NO}_3)_3]$ jeweils eine neue Variante dargestellt. Der Strukturtyp

[M(15K5)(NO₃)₃] wurde bereits mit Praseodym(III) [31] und mit Europium(III) [32] beschrieben. Außerdem ist [Nd(18K6)(NO₃)₃] [33, 66] bekannt.

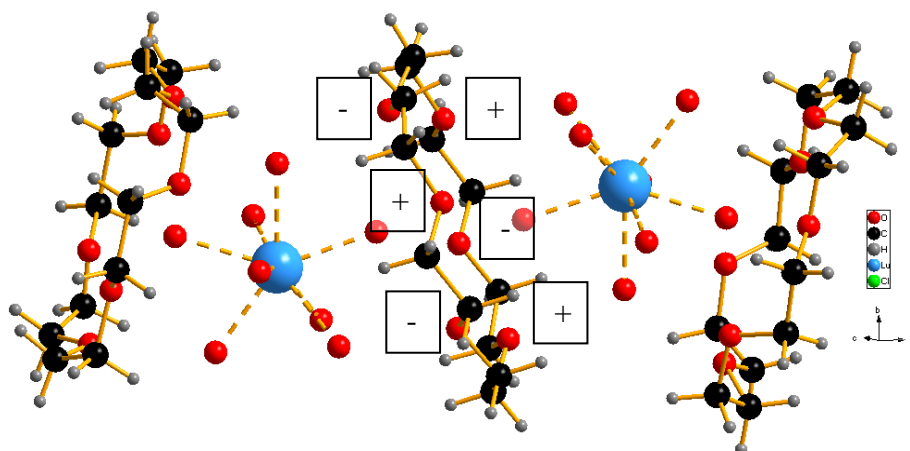
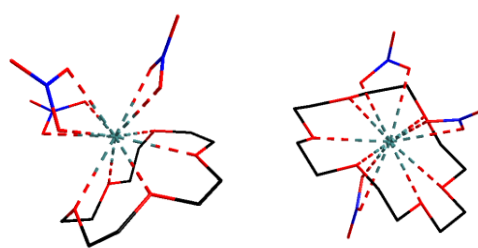
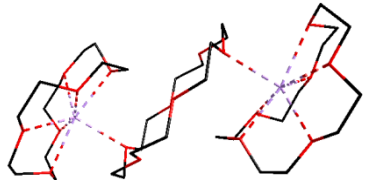
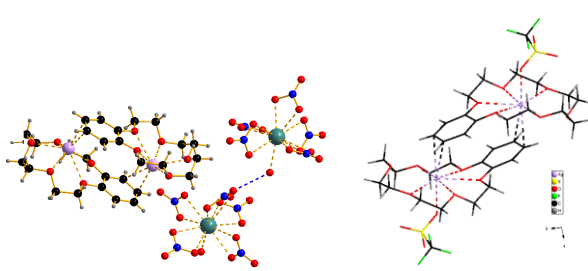
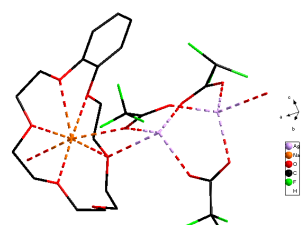
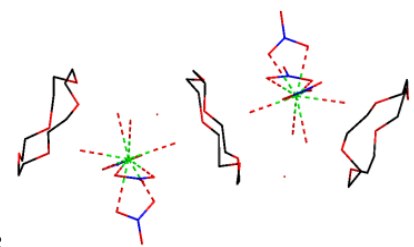
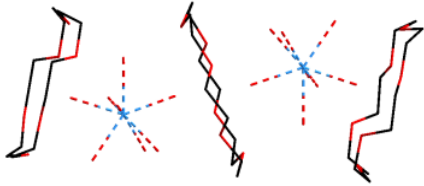
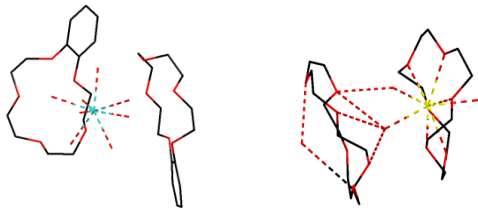
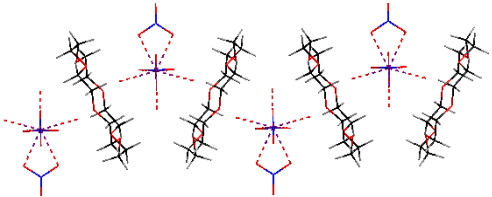


Abbildung 2.2: Ausrichtung der Ethersauerstoffatome bei [Lu(H₂O)₈]₂(ClO₄)₆ (18K6)₃. Die Sauerstoffatome des verbrückenden Kronenethers zeigen die typische „3-up, 3-down“-bzw. „+---+“-Ausrichtung. Die Sauerstoffatome der endständigen Kronenethermoleküle sind jeweils mehr oder weniger zu der Seite des Koordinationspolyeders ausgerichtet.

Tabelle 2.5: Übersicht über die Strukturen der dargestellten Verbindungen.

| Verbindung | Struktur |
|--|------------------|
| <p>[K(B18K6)(BF₄)]</p> <p>Q = 0,97 – 1,20</p> | <p>1:1 Dimer</p> |
| <p>[K(B15K5)₂](BF₄)</p> <p>Q = 0,64 – 0,83</p> | <p>1:2</p> |

| | |
|--|---|
| <p>$[M(15K5)(NO_3)_3]$, M = La, Ce Q = 0,65 – 0,84</p> <p>$[M(18K6)(NO_3)_3]$, M = La, Ce Q = 0,96 – 1,18</p> <p>$[Ag(15K5)Triflat]$ Q = 0,67 – 0,87</p> |  <p>1:1</p> |
| <p>$[Ag_2(18K6)_3](BF_4)_2$ $[Ag_2(18K6)_3](PF_6)_2$ Q = 1,03 – 1,27</p> |  <p>2:3</p> |
| <p>$[Ag_2(B15K5)_2][La(NO_3)_5(H_2O)]$ Q = 0,67 – 0,87</p> <p>$[Ag_2(B18K6)_2(Triflat)_2]$ Q = 1,03 – 1,27</p> | <p>1:1-Dimere</p>  |
| <p>$[Na(B18K6)][Ag_2(Tfa)_3]$ Q = 1,27 – 1,57</p> | <p>1:1</p>  |
| <p>Strukturvarianten mit Stabilisierung über Wasserstoffbrücken</p> | |
| <p>$[Gd(H_2O)_7(NO_3)]_2Cl_4(15K5)_3(H_2O)_2$ Ausrichtung der Ethersauerstoffatome der verbrückenden Kronenether: “++-+-“</p> <p>$[Lu(H_2O)_8]_2(ClO_4)_6(18K6)_3$ Ausrichtung der Ethersauerstoffatome der verbrückenden Kronenether: “+-+--“</p> |  <p>2:3</p> |

| | |
|---|--|
| <p>$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K}5)_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ Ausrichtung der Ethersauerstoffatome der verbrückenden Kronenether: $\text{“}++-+-\text{“}$</p> |  |
| <p>$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B}15\text{K}5)_2\cdot(\text{H}_2\text{O})$ $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3 18\text{K}6][(\text{H}_2\text{O}) 18\text{K}6](\text{ClO}_4)_3$ Ausrichtung der Ethersauerstoffatome der verbrückenden Kronenether: $\text{„}++-+00\text{“}$</p> | <p>1:2</p>  |
| <p>$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{K}6)$ Ausrichtung der Ethersauerstoffatome der verbrückenden Kronenether: $\text{„}+-+--\text{“}$</p> |  <p>Bildung von durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Ketten</p> |

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall sowie durch Pulverdiffraktometrie. Zusätzlich wurden IR-Spektren aufgenommen. Der Ergebnisteil ist in zwei Hauptabschnitte unterteilt, die nach ein- und dreiwertigen Ionen unterschieden wurden:

2.1 Seltenerd-Ionen mit unterschiedlich großen Kronenethern

2.1.1 Strukturelle Ergebnisse

2.1.2 Bevorzugung bestimmter Ionen bei unterschiedlichen Bedingungen

2.2 Einwertige Kationen (Ag^+ , K^+ , H_3O^+) mit unterschiedlich großen Kronenethern

2.2.1 Strukturelle Ergebnisse

2.2.2 Bevorzugung bestimmter Ionen bei unterschiedlichen Bedingungen

2.1 Seltenerd-Ionen mit unterschiedlich großen Kronenethern

Aufgrund der hohen Oxophilie der Seltenerd-Kationen und der insgesamt kontinuierlichen Abnahme des Ionenradius der dreiwertigen Seltenerd-Kationen standen diese besonders im Fokus der Untersuchung. Dabei wurde mit getrockneten Produkten und meist in wasserarmen Medien gearbeitet, um Wasser als Konkurrent um die Koordinationssphäre auszuschließen. Zudem ist die Affinität der Kronenether für die Kationen in unpolaren Lösungsmitteln aufgrund der unterschiedlichen Konformation größer. Dennoch trat oft Wasser in den Strukturen auf. Zudem waren die Produkte oft stark hygroskopisch und verwitterten außerhalb der Mutterlösung schnell. Bei den Gegenionen lag der Fokus vor allem auf schwach koordinierenden Liganden, um eine Konkurrenz der Anionen mit den Kronenethern als Liganden zu vermeiden, wobei die Beeinflussung der Struktur sehr stark vom Lösungsmittel abhängt, das daher ebenfalls im Fokus stand. Der Wechsel des Lösungsmittels von einem polar-protischen zu einem polar-aprotischen wurde untersucht.

Des Weiteren wurde Nitrat als Anion eingesetzt, da hier bereits die Ausbildung von unterschiedlichen Strukturtypen in der Literatur bekannt war. Es wurde untersucht, ob durch eine Veränderung der Bedingungen eine Beeinflussung der entstehenden Struktur – vor allem in Anwesenheit konkurrierender Kationen – erreicht werden konnte.

2.1.1 Strukturelle Ergebnisse

Ausgehend von den bekannten Strukturen der Seltenerd-nitrate mit Kronenethern wurde durch Variation der Kristallisationsbedingungen die Einlagerung unterschiedlicher Kationen untersucht. Dabei wurden auch bekannte Strukturen und Strukturtypen reproduziert, wobei die Übergänge zwischen den Strukturtypen anhand der Bedingungen variiert und die Strukturen mit anderen Kationen realisiert werden konnten.

Die Seltenerd-nitrate bilden mit 18-Krone-6 zwei unterschiedliche Strukturtypen (im Folgenden A und B). Bei Strukturtyp A ($[M(18K6)(NO_3)_3]$; $M = La-Nd$) [26, 66] wird das Kation in der Kavität des Kronenethers koordiniert und die Koordinationssphäre durch drei Nitrat-Anionen vervollständigt, die zweifach chelatisierend wirken. Dadurch ergibt sich eine für die Seltenerd-Kationen hohe Koordinationszahl von 12. Die Struktur motive bilden keine Kontakte aus und liegen isoliert vor. Entsprechend des Quotienten Q wird eine 1:1-Struktur gebildet.

Hingegen wird das Seltenerd-Kation bei Strukturtyp B ($[M(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$; $M = Sm, Yb, Y$) [26, 33, 69] von drei Nitrat-Ionen und drei Wassermolekülen koordiniert. Da der Kronenether nicht koordiniert, kommt es zur oft auftretenden neunfachen Koordination der Kationen. 18-Krone-6 bildet zu den koordinierenden Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen aus und verknüpft die Koordinationspolyeder so zu Ketten. Der Übergang zwischen beiden Strukturtypen liegt bei Nd/Sm. [26]

Entsprechend der Ausführungen in Kapitel 2.1 liegen die Sauerstoffatome der verbrückenden Kronenether in der „+--+“-Anordnung vor. In der Regel wird für die Ausbildung der Kronenetherstruktur vornehmlich das Verhältnis von Kronenetherhohlraum zu Kronenetherdurchmesser verantwortlich gemacht. Dabei spielt für die Ausbildung des Strukturtyps A oder des Strukturtyps B eine Rolle, wie gut das jeweilige Kation in den Hohlraum des Kronenethers eingelagert bzw. durch die Ethersauerstoffatome koordiniert werden kann. Ein Vergleich der Durchmesser der entsprechenden Ionen (vgl. Tabelle 2.6) zeigt, dass der Durchmesser von neunfach koordiniertem, dreiwertigem Samarium etwas zu klein für den Hohlraum des Kronenethers ist. Bei 12-facher Koordinierung – wie für Strukturtyp A eigentlich postuliert – würde es sinnvoll in die Kavität von 18-Krone-6 (260 – 320 pm) passen. Beim dreiwertigen Neodym-Ion liegen die Ionendurchmesser in beiden Koordinierungszuständen im Bereich der optimalen Besetzung des Kronenetherhohlraums. Dennoch implizieren die Verhältnisse der Radien, dass neben den Ionendurchmessern andere Effekte eine wesentliche Rolle für die Ausbildung der Struktur spielen (können).

Tabelle 2.6: Ionendurchmesser von Nd^{3+} und Sm^{3+} bei unterschiedlichen Koordinationszahlen. [24]

| Seltenerd-Ion | Koordinationszahl | Ionendurchmesser /pm |
|---------------|-------------------|----------------------|
| Neodym(III) | 9 | 260 |
| | 12 | 282 |
| Samarium(III) | 9 | 254 |
| | 12 | 276 |

So scheint auch die Konkurrenzsituation der möglichen Liganden, 18-Krone-6 und Wasser, ein wesentlicher Faktor zu sein. Während das Nd^{3+} -Ion, trotz seiner ebenfalls hohen Affinität zu Wasser als Ligand, dennoch den Kronenetherhohlraum besetzt, bevorzugt das Sm^{3+} -Ion Wasser als Liganden. Es scheint, dass an dieser Stelle die „kritische“ Größe der Hydratationsenthalpie einen wesentlichen Ausschlag für die Strukturbildung und die

Koordination durch Wassermoleküle spielt. Interessant ist diesbezüglich auch, dass die Verbindungen des Strukturtyps A beim Vermischen der Seltenerd- und Kronenether-Lösungen sowohl aus Tetrahydrofuran als auch aus Ethanol direkt ausfallen und im Anschluss nur in Wasser lösbar sind, während Verbindungen des Typs B nicht ausfallen und sich erst durch isothermes Verdampfen bilden. Allerdings bilden sich die Strukturen des Typs B aus ethanolischer Lösung besser, da wahrscheinlich der Wassergehalt höher ist. Zwar waren die eingesetzten Nitratre jeweils getrocknet, dennoch ist nicht auszuschließen bzw. eher wahrscheinlich, dass aus dem Salz bereits Wassermoleküle mit in den Ansatz gezogen wurden. Bei den Verbindungen mit Strukturtyp A hätte demnach ein Ligandenaustausch von Wasser zu Kronenether stattgefunden, während bei den Verbindungen mit Strukturtyp B kein solcher Austausch stattgefunden hätte. Dies würde auch die Löslichkeit erklären, da bei Strukturtyp A lediglich die Nitrat-Ionen für die Ausbildungen polarer zwischenmolekularer Kräfte zur Verfügung stünden, während bei Strukturtyp B vielfältige Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden könnten. Bei den Verbindungen des Strukturtyps A fällt allerdings sowohl aus THF als auch aus Ethanol in etwa gleich viel Niederschlag an (Ausbeute 50-60%; siehe Tabelle 2.7). Für die Beeinflussung des Strukturtyps spielen bei den entsprechenden Strukturen von Seltenerd-nitraten mit 18-Krone-6 wohl neben den Größenverhältnissen also auch elektrostatische Effekte und Lösungsmittelleffekte eine Rolle. Ebenfalls von Bedeutung sind sterische Effekte, da bei abnehmendem Ionenradius der Seltenerd-Kationen der Kronenether zunehmend verzerrt vorliegen muss um optimal koordinieren zu können. Gleichzeitig rücken die Nitratliganden näher, so dass es zur sterischen Abstoßung und zum Strukturwechsel kommt. Entsprechend kann durch kontrollierte thermale Zersetzung des Strukturtyps A bzw. B konnten Verbindungen mit der Zusammensetzung $[M(NO_3)_2 \cdot 18K6]$ $[M(NO_3)_6]$ ($M = Nd, Eu, Gd$) [26, 75] dargestellt werden. Auch bei einer entsprechenden Serie mit sterisch weniger anspruchsvollen Chlorid-Ionen vollzieht sich ein entsprechender Strukturswitch bei Dy. [69]

Sehr ähnlich stellen sich die Verhältnisse bei den Strukturen von dreiwertigen Seltenerd-Kationen und 15-Krone-5 dar, wobei hier die Milieu-Effekte eine wesentlich größere Rolle spielen. Auch hier werden zwei Strukturtypen (I und II) gebildet. Ähnlich wie bei den Strukturmotiven mit 18-Krone-6 wird bei Strukturtyp I ($[M(15K5)(NO_3)_3]$, $M = La, Ce, Nd, Pr, Eu$) [29, 30, 31, 32] das Kation von den Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert und liegt aufgrund seiner Größe jeweils oberhalb des Kronenetherhohlraums. Auch

hier wird die Koordinationssphäre von drei chelatisierenden Nitrationen komplettiert, woraus sich eine Koordinationszahl von 11 ergibt. Die Struktur motive liegen isoliert vor.

Strukturtyp II ($[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$) stellt sich etwas komplizierter dar. In der Literatur wird lediglich die Struktur von $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 15\text{K}5(\text{H}_2\text{O})_4$, die der hergestellten prinzipiell entspricht, beschrieben. [27] In $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3(15\text{K}5)$ [34] werden die Koordinationseinheiten von Yb^{3+} ebenfalls durch 15-Krone-5 über Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt, während das Chlorid als Gegen-Ion vorliegt. Entsprechend der Anordnungen der Wassermoleküle bzw. der Ausrichtung der Kronenether-Sauerstoffatome können, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, deutliche Unterschiede bei prinzipiell gleichen Strukturen entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zudem Datensätze von entsprechenden Kristallen mit Y^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} gewonnen werden, die grundsätzlich den gleichen Aufbau zeigen, aber nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten. Dennoch lässt sich ein grundlegender Strukturtyp bzw. eine Struktur tendenz postulieren. Hierbei wird das Seltenerd-Ion von vier bzw. drei Wassermolekülen und drei chelatisierenden Nitrat-Ionen koordiniert, während die Kronenether – wie bei Strukturtyp B von 18-Krone-6 – über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind. Bei der gelösten Kristallstruktur mit Neodym ergibt sich auf diese Weise eine Koordinationszahl von 10 (drei Nitrat-Ionen und vier Wassermoleküle). Bei den späteren Seltenerd-Kationen koordinieren nur jeweils drei Wassermoleküle, da aufgrund der Lanthanidenkontraktion weniger Platz zur Verfügung steht. Es ergibt sich eine Koordinationszahl von 9. In der Verbindung $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] 15\text{K}5$ [81] wird Scandium 8-fach koordiniert. Bei Strukturtyp II werden allerdings in der Regel keine Ketten ausgebildet, sondern „Tripledecker“ aus zwei Koordinationsmotiven und drei über Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Kronenethern. Dabei weisen die verbrückenden, mittleren Kronenether die typische „+-+,-“-Anordnung auf. Bei den nicht gelösten Kristallstrukturen scheinen diese Konformationen sehr stark zu variieren, weshalb eine Lösung durch die vielen speziellen Kronenetherlagen bislang nicht gelungen ist. Allerdings kam es hier auch wiederholt zur Zwillingsbildung. Von Y^{3+} konnte zusätzlich eine Modifikation gewonnen werden, in der keine Dreiereinheiten vorliegen, sondern, wie bei der Struktur mit 18-Krone-6, Ketten gebildet werden. Allerdings war auch dieser Datensatz nicht vollständig lösbar.

Interessant ist auch, dass – anders als bei den Strukturen mit 18-Krone-6 – der Übergang zwischen den Strukturtypen vom gewählten Lösungsmittel abhängt (siehe 2.1.2). In wasserfreiem Medium kristallisieren die Verbindungen mit Nd^{3+} , Pr^{3+} und Eu^{3+} im Strukturtyp I aus [31, 32, 36], während in dieser Arbeit durch Variation des Lösungsmittels Nd^{3+} im

Strukturtyp II isoliert werden konnte. Eine verwandte Gadoliniumverbindung, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ enthält eingelagerte Chlorid-Ionen, wobei auch hier die Neigung zur Koordination von Wasser und der Stabilisierung der Struktur über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den eingesetzten Kronenethern verwirklicht ist. *Rogers* stellte eine Verbindung mit Lanthanchlorid dar, bei der entsprechend der frühen Stellung des Lanthans dieses in der Kavität von 18-Krone-6 liegt. [68]

Durch den kleineren Kronenetherhohlraum von 15-Krone-5 (170 – 220 pm) sind eigentlich alle hochkoordinierten Seltenerd-Kationen für eine Einlagerung in die Kavität von 15-Krone-5 zu groß. Dennoch sollten entsprechend des Quotienten des Kronenetherdurchmessers und des Ionenradius vor allem die kleineren Seltenerd-Kationen besser in die Kavität passen. Allerdings werden vor allem die größeren Kationen vom Kronenether koordiniert, während die kleineren Kationen die Koordination durch Wassermoleküle bevorzugen. Dies ist ein klarer Hinweis, dass andere Effekte – vor allem wohl die höhere Hydratationsenthalpie – eine größere Auswirkung auf die Strukturbildung haben. Hinzu kommen wahrscheinlich auch hier sterische Abstoßungseffekte der koordinierten Teilchen bei abnehmendem Ionenradius entsprechend zu den Verhältnissen bei 18-Krone-6.

Lanthan und Cer kristallisierten sowohl aus Tetrahydrofuran als auch aus Ethanol in Strukturtyp I, während Gadolinium sowie Terbium, Dysprosium, Ytterbium sowohl aus THF als auch aus Ethanol in Strukturtyp II kristallisierten. Yttrium bildet entsprechend die Kettenstruktur. Die in der Literatur beschriebene Struktur mit Erbium (Strukturtyp II) bildete sich aus einer wässrigen Lösung. [27] Sowohl bei den sehr frühen als auch bei den späteren Seltenerden spielt das Lösungsmittel demnach keine Rolle bei der Strukturbildung. Interessant ist vor allem der Übergangsbereich um Europium, welches in wasserfreiem Milieu mit Acetonitril als Lösungsmittel [32] nach Strukturtyp I kristallisiert. Gleiches gilt für Praseodym und Neodym. [31, 36] Durch die Wahl des polar-protischen Lösungsmittels Ethanol kann die Bildung des Strukturtyps entscheidend beeinflusst werden, so dass der Übergang der Strukturtypen zu Neodym hin verschoben werden konnte. Für die anderen mittleren Seltenerden muss der Nachweis noch erbracht werden. Ob hier nun lediglich die größere Menge an verfügbaren Wassermolekülen in Ethanol im Vergleich zu Tetrahydrofuran oder Acetonitril eine Rolle spielt oder die bessere Stabilisierung des jeweiligen Koordinationsmotivs durch die entsprechenden Lösungsmittelmoleküle, ist allerdings spekulativ.

Bei der Synthese von Seltenerd-Kronenether-Komplexen unter der Verwendung von Perchlorat-Anionen zeigten sich Probleme bei der Gewinnung entsprechender Verbindungen. Im Prinzip sollten entsprechend der gemachten Erfahrungen bei den Nitraten beson-

ders die frühen Seltenerd-Kationen aufgrund ihres optimalen Ionendurchmessers eine recht hohe Affinität für den Kronenetherhohlraum haben. Außerdem wurde bei den Nitraten der Kronenether im Vergleich zum Wasser als Ligand bevorzugt. Da aber aus Perchlorsäure (sehr hygroskopisch), in Anwesenheit von viel Wasser gearbeitet wurde, ist eine Koordination durch den Kronenether erschwert. Zusätzlich kann der Hohlraum durch H_3O^+ -Ionen besetzt sein. Als weiterer Faktor kommt hinzu, dass ClO_4^- als schwacher Ligand nicht koordiniert und so die Koordinationssphäre der Seltenerd-Kationen durch den Kronenether nicht ausgefüllt wäre, weshalb auf jeden Fall Wasser als Ligand auftreten muss. In $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$ ist genau dies der Fall, wobei hier Dy^{3+} in der Kavität jedes zweiten Kronenethers liegt, während die übrigen 18-Krone-6 die Koordinationseinheiten über Wasserstoffbrückenbindungen verbinden (vgl. Abbildung 2.3). Hier treten also beide Strukturvarianten gemischt auf. Eine entsprechende Struktur mit Triflat als nicht koordinierendem Anion wurde von Steed [37] mit Na^+ dargestellt. Ebenfalls ein ähnliches Koordinationsverhalten weisen die Verbindungen $[\text{Y}(\text{OH}_2)_3(\text{NCMe})(\text{B15K5})](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})(\text{CH}_3\text{CN})$ [80] und $[\text{Sm}(\text{15K5})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{15K5})(\text{ClO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ [79] auf. Tabelle 2.7 gibt einen Überblick über das Koordinationsverhalten der unterschiedlichen Liganden in den hergestellten Verbindungen.

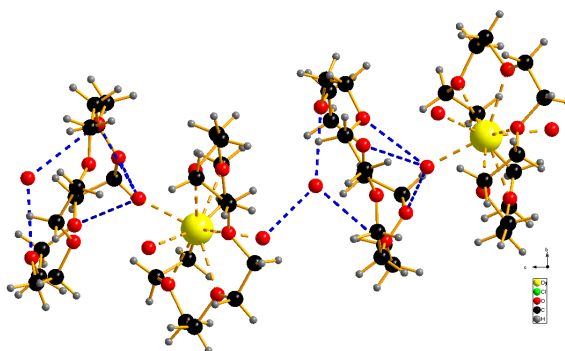


Abbildung 2.3: Koordination des Dysprosium-Ions durch 18-Krone-6 und drei Wassermoleküle in $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$.

Die ansonsten synthetisierten Verbindungen $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ und $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(\text{18K6})_3$ zeigen entsprechend den Erfahrungen mit den Nitraten über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Strukturen, bei denen das Lu^{3+} -Ion nicht direkt durch den Kronenether koordiniert wird. Lu^{3+} zeigt als letzter Vertreter der Reihe mit einem sehr kleinen Ionenradius somit ein typisches Koordinationsverhalten. Bei beiden Ansätzen standen zur Kristallisation Y^{3+} -Ionen und Lu^{3+} -Ionen zur Verfügung. Allerdings lassen die Ergebnisse keine belastbaren Schlüsse über die Bevorzugung von Lutetium gegenüber Yttrium zu.

Tabelle 2.7: Übersicht über das Koordinationsverhalten der verschiedenen Anionen und der Kronenether

| Verbindung | Abstand Metallion-Nitrat / Chlorid / pm | | Koordinationsverhalten |
|--|--|----------------------------------|---|
| [La(18K6)(NO ₃) ₃] | 263,2(5) - 267,7(5) | | η^2 |
| [La(15K5)(NO ₃) ₃] | 257,2(5) - 269,6(6) | | η^2 |
| [Gd(H ₂ O) ₇ (NO ₃) ₂ Cl ₄ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂] | 245,9(4) – 258,3 (2)/ 473,6(9) – 526,0(2) | | η^2 / isoliert |
| [Nd(H ₂ O) ₄ (NO ₃) ₃] ₂ (15K5)(H ₂ O) ₂ | 248,9(1) – 269,5(2) | | η^2 |
| [Y(H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₃](18K6) | 238,3(4) – 242,2(6) | | η^2 |
| Verbindung | Abstand Kronenether-Metallion / pm | Abstand Kronenether- Wasser / pm | Koordinationsverhalten des Kronenethers |
| [La(18K6)(NO ₃) ₃] | 262,2(4) - 279,2(5) | --- | 1:1-Struktur |
| [La(15K5)(NO ₃) ₃] | 263,6(5) – 274,4(6) | --- | 1:1-Struktur |
| [Gd(H ₂ O) ₇ (NO ₃) ₂ Cl ₄ (15K5) ₃ (H ₂ O) ₂] | 437,4(5) – 571,1(7) | 272,7(4) – 284,7(3) | H-Brücken |
| [Nd(H ₂ O) ₄ (NO ₃) ₃] ₂ (15K5)(H ₂ O) ₂ | 439,4(6) – 554,9(2) | 270,8(1) – 320,0(1) | H-Brücken |
| [Y(H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₃](18K6) | 455,3(4) – 512,8(4) | 287,2(6) - 283,5(2) | H-Brücken |
| Verbindung | Abstand Metallion-Perchlorat / pm | | Koordinationsverhalten |
| Lu ₂ (H ₂ O) ₁₆](ClO ₄) ₆ (18K6) ₃ | 455,8(9) – 637,2(2) | | isoliert ¹ |
| [Lu(H ₂ O) ₈](ClO ₄) ₃ (B15K5) ₂ (H ₂ O) | 458,2(9) – 590,6(2) | | isoliert |
| [Dy(H ₂ O) ₃ 18K6][(H ₂ O)18K6](ClO ₄) ₃ | 490,0(6) – 6,87,4(7) | | isoliert |
| Verbindung | Abstand Kronenether-Metallion / pm | Abstand Kronenether- Wasser / pm | Koordinationsverhalten |
| Lu ₂ (H ₂ O) ₁₆](ClO ₄) ₆ (18K6) ₃ | 403,6(1) – 531,9(1) | 264,0(2) – 324,5(7) | H-Brücken |
| [Lu(H ₂ O) ₈](ClO ₄) ₃ (B15K5) ₂ (H ₂ O) | 420,6(3) – 523,0(8) | 265,5 – 313,9(1) | H-Brücken |
| [Dy(H ₂ O) ₃ 18K6][(H ₂ O)18K6](ClO ₄) ₃ | 245,7(2) – 251,5(4) | 261,7 – 359,9(1) | a) koordinierend b) H-Brücken |

¹ Bei Lu₂(H₂O)₁₆](ClO₄)₆(18K6)₃ liegen die Perchlorat-Anionen in assoziativem Abstand zu den koordinierenden Wassermolekülen (317,53 pm - 266,72 pm).

2.1.2 Bevorzugung bestimmter Ionen bei unterschiedlichen Bedingungen

Ausgehend von der Bevorzugung bestimmter Strukturtypen der jeweiligen Seltenerd-Kationen und des Einflusses des Lösungsmittels wurden im Folgenden entsprechend zwei Kationen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln kombiniert, um systematisch zu untersuchen, ob es Präferenzen bei der Einlagerung der Kationen in die Kavität der Kronenether 18-Krone-6 und 15-Krone-5 gibt und so gegebenenfalls eine selektive Isolierung möglich ist. Dabei wurden exemplarisch Kationen der Seltenerdreihe mit Yttrium kombiniert, da so eine röntgenographische Unterscheidung der Kationen möglich ist. Weitere Kombinationen müssen noch untersucht werden.

Tabelle 2.7 zeigt die Ergebnisse der Kombination verschiedener dreiwertiger Seltenerd-Kationen mit dreiwertigem Yttrium unter Verwendung von 18-Krone-6. Hierbei tritt – entsprechend der Bevorzugung des Strukturtyps A bei frühen Seltenerden – bis Nd^{3+} ein wasserlöslicher Niederschlag auf, aus dem die entsprechenden Strukturen (Strukturtyp A) mit La^{3+} und Ce^{3+} gewonnen werden konnten. Aus dem Niederschlag des Nd^{3+} -Ansatzes konnte kein Einkristall gewonnen werden. Allerdings konnten aus allen drei Filtraten die entsprechenden Strukturen (Strukturtyp B) mit Y^{3+} isoliert werden. Durch die unterschiedlichen Koordinationsweisen und die daraus resultierenden unterschiedlichen Löslichkeiten in polaren, aprotischen Lösungsmitteln (siehe Kapitel 2.1.1) ist eine Trennung der frühen und späten Seltenerd-Kationen unter Verwendung von 18-Krone-6 weitestgehend möglich. Dies implizieren auch die Ausbeutebestimmungen der entsprechenden Niederschläge, die jeweils zwischen 50% und 60% betrugen. Zusätzlich bildete sich im Verlauf einiger Tage im Filtrat weiterer Niederschlag, der bei der Ausbeuteberechnung nicht berücksichtigt wurde. Die Ausbeuten der Verbindungen des Strukturtyps B konnten aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaften und der schnellen Verwitterung des Produkts außerhalb der Mutterlösung nur schlecht bestimmt werden.

Bei der Kombination von späten, den Strukturtyp B bevorzugenden Seltenerd-Kationen mit Y^{3+} zeigte sich aufgrund der Messungen und der bestimmten Zellen eine eindeutige Präferenz für die Einlagerung von Y^{3+} in die Struktur. Da aufgrund der starken Hygroskopie allerdings meist keine Pulver für eine Untersuchung der Phasenreinheit der Kristalle gewonnen werden konnten, ist die Aussage nicht verallgemeinerbar. Auch eine Fehlbesetzung mit Y^{3+} -Ionen in der Struktur kann nicht vollends ausgeschlossen werden.

Tabelle 2.8: Ergebnisse der unterschiedlichen Kombination von Seltenerd-Ionen mit 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran und Ethanol. Sich bildender Niederschlag wurde abfiltriert und in Wasser gelöst. Bei --- ist kein Niederschlag aufgetreten.

| Kombination der Kationen | Kristallisation aus dem... | Zelle pm | | Strukturtyp | Pulver | Ausbeute |
|--------------------------------|----------------------------|---|--|--|------------|-----------------------------------|
| $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | Niederschlag | a: 1226,67 b: 1562,32 c: 2186,06 | α : 90 β : 90 γ : 90 | A mit La^{3+} | phasenrein | $\approx 50\% ^1$ Niederschlag |
| | Filtrat | a: 1110,03 b: 1428,17 c: 1535,78 | α : 90 β : 90 γ : 90 | B mit Y^{3+} | | 60-80% ² |
| $\text{Ce}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | Niederschlag | a: 1225,45 b: 1561,80 c: 2184,29 | α : 90 β : 90 γ : 90 | A mit Ce^{3+} | phasenrein | $\approx 60\% ^1$ Niederschlag |
| | Filtrat | a: 1106,06 b: 1424,99 c: 1528,46 | α : 90 β : 90 γ : 90 | B mit Y^{3+} | | 60-80% ² |
| $\text{Nd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | Niederschlag | Es konnten keine Einkristalle isoliert werden | | | | |
| | Filtrat | a: 1107,17 b: 1425,48 c: 1528,85 | α : 90 β : 90 γ : 90 | B mit Y^{3+} | | 60-80% ² |
| $\text{Tb}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | --- | | | | | |
| | (Nur Zelle bestimmt) | a: 1109 b: 1420 c: 1530 | α : 90 β : 90 γ : 90 | B mit Y^{3+} Fehlbesetzung möglich | | |
| $\text{Dy}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | --- | | | | | |
| | (Nur Zelle bestimmt) | a: 1110 b: 1420 c: 1530 | α : 90 β : 90 γ : 90 | B mit Y^{3+} Fehlbesetzung möglich | | |
| $\text{Yb}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | --- | | | | | |
| | (Nur Zelle bestimmt) | a: 1110 b: 1420 c: 1530 | α : 90 β : 90 γ : 90 | B mit Y^{3+} Fehlbesetzung möglich | | |

¹ Die Ausbeute wurde aus mehreren Ansätzen gemittelt. Das Filtrat zeigte über mehrere Tage hinweg erneut Niederschläge, die abfiltriert, aber nicht berücksichtigt wurden.

² Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des Produkts ist die Ausbeuteberechnung erschwert, da die Kristalle außerhalb der Mutterlösung schnell verwittern und kein trockenes Pulver erhalten werden konnte.

Tabelle 2.9 zeigt die Ergebnisse der Kombination unterschiedlicher, dreiwertiger Seltenerd-Kationen mit dreiwertigem Yttrium in Anwesenheit von 15-Krone-5 in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran oder Ethanol). Eine systematische Auswertung wird durch die in Kapitel 2.1.1 erwähnten Probleme bei der Strukturlösung bei den Verbindungen des Strukturtyps II erschwert. Zudem verwittern die Kristalle schnell und die Qualität der Einkristalle ist dementsprechend.

Bei der Kombination von Kationen, die eindeutig Strukturtyp I bevorzugen (La^{3+} und Ce^{3+}), mit Y^{3+} konnte über die Wahl des Lösungsmittels die Bildung bestimmter Strukturen gefördert werden. In wasserarmem Lösungsmittel THF kristallisierte in beiden Fällen das frühe Seltenerd-Kation aus, während das Y^{3+} -Ion in Lösung blieb. Die Pulverdiffraktogramme aus den isolierten Kristallen zeigen, dass das Produkt phasenrein war (siehe Kapitel 4.1.4). Gleichzeitig konnte aus ethanolischer Lösung die entsprechende Struktur mit dreiwertigem Yttrium isoliert werden, während sich keine Kristalle mit den frühen Seltenerd-Ionen fanden. Dabei traten – wie oben beschrieben – zwei unterschiedliche Yttrium-Strukturen auf. Obwohl die Struktur nicht vollends gelöst werden konnte, da einige Kohlenstoffatome nicht lokalisierbar waren, wurde aus dem Datensatz ein Pulver-Röntgendiffraktogramm simuliert und dem gemessenen Diffraktogramm gegenübergestellt. In Abbildung 2.4 ist trotz des hohen Untergrunds und des nicht optimalen Datensatzes zu erkennen, dass die Reflexe übereinstimmen, was als Indiz für die Korrektheit der vorgeschlagenen Struktur gewertet werden kann. Zudem belegt es die Phasenreinheit des Pulvers. In beiden Fällen tritt also abhängig vom Lösungsmittel jeweils das andere Kation in der Struktur auf.

Bei der Kombination von dreiwertigem Yttrium mit mittleren und späten Seltenerd-Kationen zeigte sich eine Präferenz für die Inkorporation der Lanthanoid-Kationen in die Kristallstruktur. Die Ansätze deuten darauf hin, dass dies unabhängig vom Lösungsmittel geschieht. Die Kristallisation von Nd^{3+} nach Strukturtyp II fand ebenso aus getrocknetem THF statt, obwohl Nd^{3+} in wasserfreiem Medium auch nach Strukturtyp I kristallisieren kann. [32] Dies spricht dafür, dass zu viel Wasser mit in den Ansatz gezogen wurde. Eine

Untersuchung unter wasserfreien Bedingungen könnte die bei La^{3+} und Ce^{3+} gefundene Abhängigkeit der Kristallisation vom Lösungsmittel untermauern. Es wird aber in jedem Fall deutlich, dass die Wasseraffinität im Laufe der Reihe zu den schwereren Seltenen Erden hin – entsprechend der zunehmenden Hydratationsenthalpie – ansteigt. Bei den späteren Seltenen Erden zeigt sich wie beschrieben immer Strukturtyp II. Eine Kristallisation mit Y^{3+} konnte nicht beobachtet werden.

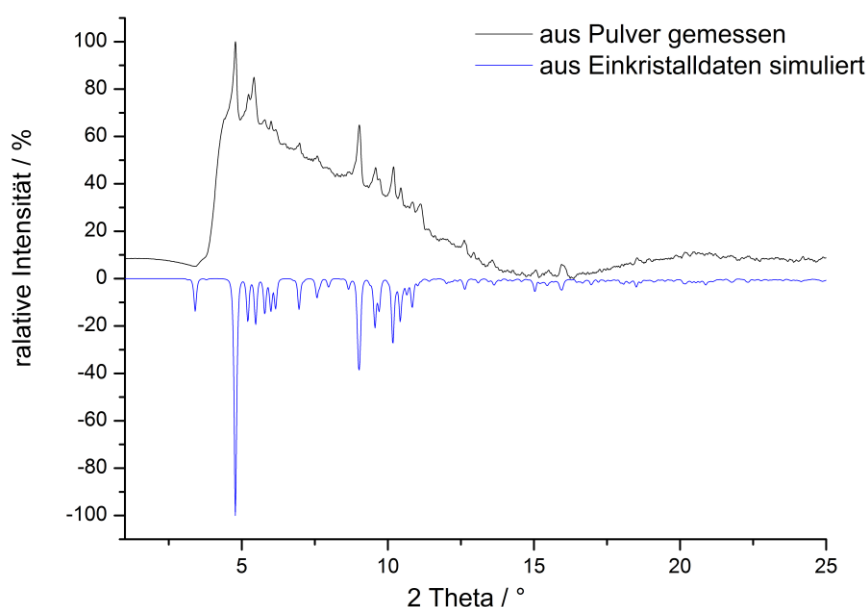


Abbildung 2.4: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]15\text{K}5$ unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung.

Zumindest die frühen und späten Seltenen Erden scheinen über die Wahl des Lösungsmittels selektiv kristallisierbar zu sein. Dabei spielt ab Nd^{3+} eine wasserfreie Umgebung eine entscheidende Rolle. Insgesamt lässt sich keine Bevorzugung des Einbaus der Kationen in den Kronenetherhohlraum in Abhängigkeit von der Ionengröße feststellen. Da aber Wasser als Konkurrent um die Koordinationssphäre den Einbau in die Kavität bei den späten Seltenen Erden wahrscheinlich verhindert, kann dies nicht abschließend beantwortet werden.

Tabelle 2.9: Ergebnisse der unterschiedlichen Kombination von Seltenerd-Ionen mit 15-Krone-5 in Tetrahydrofuran und Ethanol.

| Kombination der Kationen | Lösungsmittel | Zelle pm ° | | Strukturtyp | Pulver |
|--------------------------------|---------------|--|---|--|-----------------------|
| $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | THF | a: 894,44 b: 894,44 c: 2046,55 | α : 90 β : 90 γ : 120 | I mit La^{3+} | phasenrein |
| | Ethanol | a: 1627,69 b: 1676,16 c: 1729,48 | α : 90 β : 100.474 γ : 90 | Y^{3+} -Ketten (II) Struktur nicht gelöst | phasenrein |
| $\text{Ce}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | THF | a: 926,52 b: 1449,31 c: 1353,92 | α : 90 β : 95.367 γ : 90 | I mit Ce^{3+} | |
| | Ethanol | a: 1108,38 b: 1426,78 c: 1821,81 | α : 90 β : 91,41 γ : 90 | II mit Y^{3+} Struktur nicht gelöst | --- |
| $\text{Nd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | THF | a: 1871,91 b: 829,92 c: 2078,15 | α : 90 β : 113.898 γ : 90 | II mit Nd^{3+} | --- |
| | Ethanol | a: 1871,30 b: 830,09 c: 2079,41 | α : 90 β : 113.87 γ : 90 | II mit Nd^{3+} | Nicht phasen- rein |
| $\text{Tb}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | THF | a: 1108,86 b: 1425,75 c: 1818,38 | α : 90 β : 91.398 γ : 90 | II mit Tb^{3+} Struktur nicht gelöst | --- |
| $\text{Dy}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | THF | a: 1109,32 b: 1427,89 c: 1817,25 | α : 90 β : 91,38 γ : 90 | II mit Dy^{3+} Struktur nicht gelöst | --- |
| $\text{Yb}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ | THF | a: 1103,79 b: 1422,96 c: 1803,88 | α : 90 β : 91.663 γ : 90 | II mit Yb^{3+} Struktur nicht gelöst | --- |

2.2 Einwertige Kationen (Ag^+ , K^+ , H_3O^+) mit unterschiedlich großen Kronenethern

Die physiologisch schädigenden Wirkungen der Kronenether liegen zum Großteil in der Störung des Ionenhaushalts aufgrund der Inkorporation von Ionen. Sowohl Kalium-, Natrium-, Lithium-, aber auch Silber-Ionen sind bereits intensiv untersucht worden. Ausgehend davon stand vor allem die Untersuchung der Selektivität der Kronenether in Anwesenheit verschieden großer Kationen im Fokus. Auch hier wurden vor allem schwach koordinierende Anionen gewählt, um eine Konkurrenz als Ligand auszuschließen und die Einlagerung des Kations in den Kronenetherhohlraum zu ermöglichen. Dabei ergab sich durch die Kombination von Anion und Kation das Problem, dass zum Teil die sehr stabilen Salze kristallisierten und keine Koordinationsverbindungen gewonnen werden konnten. Besonders bei den Kaliumverbindungen besteht jeweils eine Konkurrenzsituation zwischen Salzbildung und Einlagerung in die Kronenetherstruktur.

Zentral waren die Kombinationen K^+/Li^+ , Na^+/Ag^+ und $\text{Ag}^+/\text{Ln}^{3+}$. Bei der Kombination von $\text{Ag}^+/\text{Ln}^{3+}$ war auch die Bildung bimetallischer Strukturen von Interesse, von denen wenige in der Literatur beschrieben sind. [23]

Durch den Einsatz geringer Mengen der Anionensäuren, da die Salze zum Teil nur sehr schwer löslich sind, traten auch mehrere Verbindungen mit Oxonium-Ionen in der Kavität des Kronenethers auf. Meist konnten die Strukturen aber nicht sinnvoll gelöst werden. Eine gelöste Struktur wird im Folgenden ebenfalls berücksichtigt.

2.2.1 Strukturelle Ergebnisse

Ausgehend von den bereits bekannten Strukturtypen bei Kronenethern lassen sich die neu synthetisierten Verbindungen entsprechend einordnen. Wie bereits in der Einleitung von Kapitel 2 dargelegt, spielt der Quotient aus Kronenetherhohlraum und Ionendurchmesser eine entscheidende Rolle für die Strukturbildung. Die gebildeten Strukturtypen können Tabelle 2.4 entnommen werden. Die schwach koordinierenden Anionen liegen meist isoliert, teilweise aber auch koordinierend vor. Einen Überblick über die Verhältnisse gibt Tabelle 2.10.

Tabelle 2.10: Übersicht über das Koordinationsverhalten der verschiedenen Anionen und der Kronenether.

| Verbindung | Abstand Kation-Anion / pm | Koordinationsverhalten |
|--|----------------------------------|---|
| [K(B18K6)(BF ₄)] | 296,7(6) – 301,5(5) | η^2 |
| [K(B15K5) ₂] (BF ₄) | 702,1(5) | isoliert |
| [Ag(15K5)Triflat] | 266,1(6) - 266,1 (6) | η^2 |
| [Ag ₂ (18K6) ₃](BF ₄) ₂ | 561,5(6) – 565,8 (1) | isoliert |
| [Ag ₂ (18K6) ₃](PF ₆) ₂ | 605,1(3) – 656,4(8) | isoliert |
| [(H ₃ O)(18K6)F ₃ CSO ₃] | 236,1(7) – 241,1(2) | Wasserstoffbrückenbindung |
| [Ag ₂ (B15K5) ₂][La(NO ₃) ₅ (H ₂ O)] ¹ | 474,3(8) | isoliert |
| [Ag ₂ (B18K6) ₂ (Triflat) ₂] | 240,9(1) | einfach |
| [Na(B18K6)] [<i>Ag₂(Tfa)₃</i>] ² | 223,2(6) – 242,3(5) | μ verbrückend |
| Verbindung | Abstand Kronenether- Kation / pm | Koordinationsverhalten des Kronenethers |
| [K(B18K6)(BF ₄)] | 268,7(3) – 287,5(3) | 1:1-Struktur |
| [K(B15K5) ₂] (BF ₄) | 281,2(4) – 297,5(5) | 1:2 -Struktur |
| [Ag(15K5)Triflat] | 249,5(8) – 255,3(9) | 1:1-Struktur |
| [Ag ₂ (18K6) ₃](BF ₄) ₂ | 249,0(4) – 272,0(6) | 2:3-Struktur |
| [Ag ₂ (18K6) ₃](PF ₆) ₂ | 251,0(5) – 267,4(6) | 2:3-Struktur |
| [(H ₃ O)(18K6)F ₃ CSO ₃] | 189,9(1) – 320,3(6) | Wasserstoffbrückenbindung |
| [Ag ₂ (B15K5) ₂][La(NO ₃) ₅ (H ₂ O)] ¹ | 236,3(3) – 261,7(7) | 1:1-Struktur |
| [Ag ₂ (B18K6) ₂ (Triflat) ₂] | 262,9(3) – 292,1(4) | 1:1-Struktur |
| [<i>Na(B18K6)</i>] [<i>Ag₂(Tfa)₃</i>] ² | 253,2(6) – 298,9(6) | 1:1-Struktur |

¹: Berücksichtigt wird nur das Silber(I)-Ion. ²: es wird der kursiv gedruckte Teil betrachtet

Bei der Kombination von einwertigem Kalium mit einwertigem Lithium konnten lediglich zwei neue Kalium-Verbindungen synthetisiert werden. Entsprechend der Ionenradien liegt

das Kalium-Ion bei $[K(B18K6)(BF_4)]$ in der Kavität des Ringes und wird von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert (vgl. Abbildung 2.5). Mit einem Ionenradius von 276 pm passt das Kalium-Ion optimal in den Hohlraum (260-320 pm) und bildet eine 1:1 Struktur ($Q \approx 1$). Die Koordinationssphäre des Kalium-Ions wird durch ein Ethersauerstoffatom eines anderen Kronenethers erweitert, so dass auf diese Weise Dimere gebildet werden. Andere Beispiele für eine Dimerenbildung bei 18-Krone-6 sind $[Ag(18K6)(SbF_6)]$ oder $[Ag(B18K6)(H_2O)](ClO_4)$. [23] Das Tetrafluoroborat liegt, obwohl es sich um einen schwachen Liganden handelt, in assoziativem Abstand (296-301 pm), wobei die Wechselwirkung wohl als elektrostatische Anziehung interpretiert werden kann. In der von *Luger* dargestellten Verbindung $[K(18K6)ClO_4]$ liegt das Kalium-Ion ebenfalls in der Kavität des Kronenethers und wird jeweils vom Sauerstoffatom eines Perchlorat-Anions auf beiden Seiten koordiniert. Die Perchlorat-Ionen wirken dabei verbrückend, so dass Ketten gebildet werden. [38] Auch in der Verbindung von Kalium mit 18-Krone-6 und m-Terphenyltetrafluorosilicat wird die Koordinationssphäre durch ein Fluorid-Ion ergänzt. [39] Die Koordination durch eher schwache Liganden tritt zwar häufiger auf, eine Dimerenbildung wird aber selten beobachtet. Die Ursache für die Dimerenbildung in der dargestellten Verbindung liegt wahrscheinlich im ankondensierten Benzolring. Aufgrund der Hybridisierungssituation der Kohlenstoffatome des Benzolrings liegt nicht die für unsubstituierte 18-Krone-6 typische, oben beschriebene „+--+“ Ausrichtung der Ethersauerstoffatome vor. Die Kronenether nehmen daher eine leichte V-Form an. Aus diesem Grund wird durch die Dimer-Bildung eine dichtere Packung erreicht, als wenn eine lineare Koordination vorläge. Zusätzlich koordinieren die Tetrafluoroborate über zwei Atome. Obwohl in wässriger Lösung gearbeitet wurde und die Bindung des Tetrafluoroborats und des zweiten, entfernteren Kronenethers nur recht schwach sind, wird aufgrund des Entropieeffekts die Hydrathülle des Kalium-Ions bei der Strukturbildung ausgetauscht, und es tritt kein Wasser in der Struktur auf.

Entsprechend wird auch das Kalium-Ion in $[K(B15K5)_2](BF_4)$ durch Kronenethersauerstoffatome koordiniert (Abbildung 2.6). Da der Hohlraum von Benzo-15-Krone-5 (170 – 220 pm) deutlich zu klein für das Kalium-Ion ist ($Q < 1$), liegt es etwas über der Ausgleichsebene und kann daher von einem weiteren Benzo-15-Krone-5-Molekül koordiniert werden, so dass eine 1:2-Struktur gebildet wird. Die in der Literatur beschriebene Verbindung $[K(B15K5)_2]NO_3(H_2O)$ [40] zeigt eine entsprechende Sandwichstruktur. Die Anionen liegen in der Struktur isoliert vor und es tritt keine Assoziation über die Benzolringe

auf. Auch in der von *Bhagwat* und *Poonia* dargestellten Verbindung $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{Picrat})$ ist das gleiche Strukturmotiv zu finden. [41]

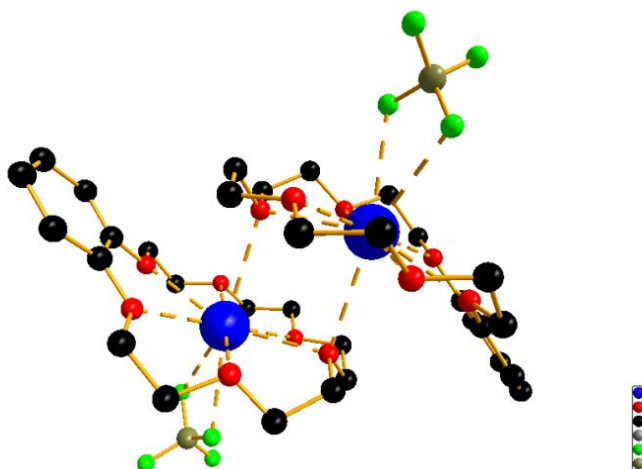


Abbildung 2.5: Dimere in der 1:1-Struktur von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ mit „koordinierenden“ Tetrafluoroborat-Ionen.

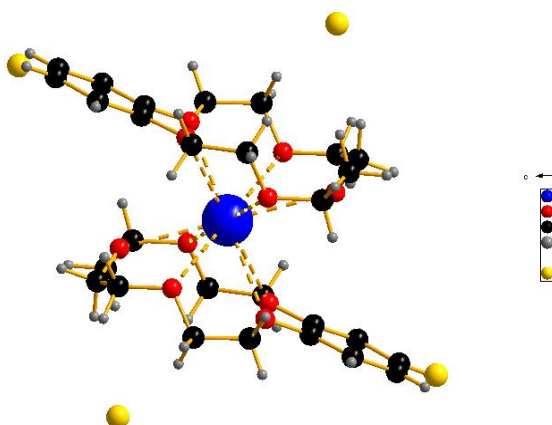


Abbildung 2.6: 1:2-Struktur von einwertigem Kalium mit Benzo-15-Krone-5. Tetrafluoroborat liegt in der Struktur isoliert vor; zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fluor-Atome nicht dargestellt.

Bei der Untersuchung des Selektivitätsverhaltens bei der Strukturbildung mit Ag^+ -Ionen konnten sechs Verbindungen synthetisiert werden, von denen zwei isotyp sind. Bei $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ treten jeweils „Club-Sandwich-“ bzw. 2:3-Strukturen auf (Abbildung 2.7). Die Silber-Ionen sind aufgrund ihres Ionendurchmessers (252 pm) etwas zu klein für den Hohlraum von 18-Krone-6, weshalb die sechsfach koordinierenden Kronenether eine Wannenform annehmen und die Silber-Ionen umschließen,

damit die Koordination stattfinden kann. Alle Sauerstoffatome sind zum koordinierten Silber-Ion ausgerichtet. Zusätzlich wird die Koordinationssphäre von einem Sauerstoffatom des verbrückenden 18-Krone-6 erweitert. Die Sauerstoffatome des verbrückenden Kronenethers befinden sich hier entsprechend der typischen Bindungswinkel in einer „3-up-3-down“-Ausrichtung. Die Gegenionen liegen in der Struktur prinzipiell isoliert vor. Die kürzesten Abstände des jeweiligen Anions zu Wasserstoffatomen des Kronenethers liegen im Bereich von 270 pm. Die Anionen sind dabei leicht verzerrt.

Bei Strukturen von Ag^+ -Ionen mit schwach koordinierenden Anionen und 18-Krone-6 sind in der Literatur vor allem Verbindungen bekannt, in denen wie in $[\text{Ag}(\text{18K6})(\text{SbF}_6)]$ oder $[\text{Ag}(\text{B18K6})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ [23] Dimere gebildet werden, wobei Struktur motive entsprechend des oben beschriebenen $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ vorkommen und vor allem auch Lösungsmittelmoleküle die Koordinationssphäre erweitern. Durch das Fehlen entsprechend kleiner Lösungsmittelmoleküle scheint die verbrückende Koordination durch einen weiteren Kronenether unter Ausbildung des Tripledeckers anstelle des Dimers begünstigt zu sein.

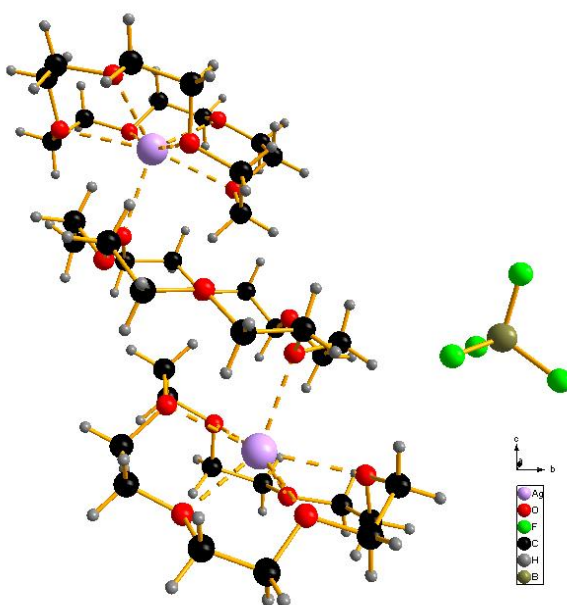


Abbildung 2.7: Tripledecker in $[\text{Ag}_2(\text{18K6})_3](\text{BF}_4)_2$: die verzerrten sechsfach koordinierenden 18-Krone-6 und das verbrückende mittlere 18-Krone-6. Die Anionen liegen isoliert vor. $[\text{Ag}_2(\text{18K6})_3](\text{PF}_6)_2$ ist isotyp.

In der dritten Verbindung, $[\text{Ag}(\text{15K5})\text{Triflat}]$, liegt eine 1:1-Struktur vor, obwohl der Quotient ($Q < 1$) eher eine 1:2-Struktur implizieren würde. Das große Triflat verhindert aufgrund seiner stärker koordinierenden Wirkung die Koordination eines weiteren Kro-

nenethers und damit die Bildung einer 1:2-Struktur. Das Silber-Ion liegt aufgrund seiner Größe etwas oberhalb der Ausgleichsebene und wird durch fünf Kronenethersauerstoffatome und ein Triflat-Ion koordinativ gebunden. Über schwache F-HC-Wechselwirkungen werden die Koordinationseinheiten assoziiert. Bei der Verwendung von 18-Krone-6 bildet sich $[\text{Ag}(\text{18K6})\text{Triflat}]$ mit Ag^+ in der Kavität des Ringes ($Q \approx 1$). [42]

Aus einem ähnlichen Ansatz mit Kaliumhydroxid, Trifluormethansulfonsäure und 18-Krone-6 kristallisierte die Verbindung $[(\text{H}_3\text{O})(\text{18K6})\text{Triflat}]$, in der sich ein Oxonium-Ion in der Kavität des Kronenethers befindet und über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert ist. Das Kalium-Ion tritt nicht in der Struktur auf, da, aufgrund der hohen Konzentration von Oxonium-Ionen und des wässrigen Milieus, die Bildung der entsprechenden Struktur bevorzugt wurde. Triflat, als mittelstark koordinierender Ligand, hat wahrscheinlich in Konkurrenz zu 18-Krone-6 die Einlagerung des Kalium-Ions verhindert. Die Struktur ist prinzipiell, trotz der relativen Größe des Oxonium-Ions, ebenfalls eine 1:1-Struktur. *Junk* hat als Richtwert für die Größe des Oxonium-Ions in Kronenetherverbindungen einen Wert zwischen dem Radius von Na^+ und K^+ angegeben (um 100 pm). [23] Dementsprechend liegt Q in Kombination mit 18-Krone-6 unter eins, was eigentlich für einen anderen Strukturtyp spräche. Da allerdings das Triflat-Anion Wasserstoffbrückenbindungen zum Oxonium-Ion ausbildet, ist kein Platz mehr für einen weiteren Kronenether.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Metall-Kronenether-Abstände alle eher im Bereich von Ion-Dipol-Wechselwirkungen liegen. Neben dem mittelstark koordinierenden Triflat in $[\text{Ag}(\text{15K5})\text{Triflat}]$ lag auch das schwach koordinierende Tetrafluoroborat in $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ im Bereich elektrostatischer Wechselwirkungen, was bei schwach koordinierenden Liganden in Kombination mit Kalium allerdings nicht ungewöhnlich ist.

Bei $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$ und $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ werden durch η^2 -Koordination der ankondensierten Benzolringe Dimere gebildet, was ein bekanntes Koordinationsmotiv in entsprechenden Silberverbindungen darstellt. Bekannte Verbindungen sind $[\text{Ag}(\text{B18K6})(\text{EtOH})](\text{SbF}_6)$ oder $[\text{Ag}(\text{B15K5})](\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})$. [23] Die Gegenionen stellen $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Einheiten dar. Ein Ähnliches Motiv liegt auch in Verbindungen mit der Struktur $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{18K6}][\text{M}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) vor, wobei hier keine Ketten gebildet werden. [26, 75]

In $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ werden Ketten aus den Koordinationseinheiten gebildet, wobei jeweils ein Sauerstoffatom eines Trifluoracetats sowohl an Silber als auch an das in der Kavität von Benzo-18-Krone-6 liegende Na^+ koordiniert. Zusätzlich wird jedes Silber-Ion von einem Sauerstoff-Atom des Kronenethers koordiniert. Die Ag-Ag-Abstände liegen

bei ca. 295 pm. Ob eine Wechselwirkung vorliegt, oder die Lage der Silber-Ionen aus Packungsgründen folgt konnte nicht abschließend beantwortet werden.

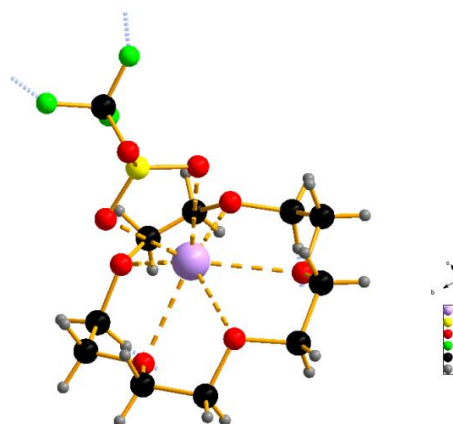


Abbildung 2.8: Koordinationseinheit aus einem Ag^+ -Ion, 15-Krone-5 und einem Triflat-Gegenion in $[\text{Ag}(15\text{K}5)\text{Triflat}]$.

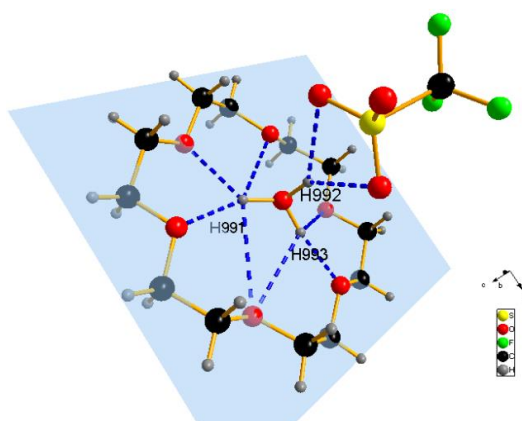


Abbildung 2.9: Koordinationseinheit aus einem H_3O^+ -Ion, 18-Krone-6 und einem Triflat-Gegenion in $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$. Die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind blau gestrichelt dargestellt.

2.2.2 Bevorzugung bestimmter Ionen bei unterschiedlichen Bedingungen

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse ist eine systematische, fundierte Analyse der Selektivitätsverhältnisse nicht möglich. Dies liegt unter anderem an den in Kapitel 2.2 beschriebenen Problemen bei der Kristallisation, weshalb nur wenig klare Fakten gewonnen werden konnten. Tendenziell scheint bei der Kombination von Kalium- und Lithium-Ionen mit 15-Krone-5 und 18-Krone-6 eine Bevorzugung des Einbaus von Kalium zu bestehen. Bei der Verwendung von 18-Krone-6 war dies aufgrund des optimaleren Größenverhältnisses zu erwarten, während bei der Verwendung 15-Krone-5 das Kalium-Ion zu groß (278 pm :

220 pm) und das Lithium-Ion etwas zu klein (152 pm : 170 pm) ist. Ob die Koordination von Kalium aber ursächlich an der besser passenden Größe oder eher an Lösungsmittelfekten liegt, kann nicht endgültig geklärt werden. Da bei den Ansätzen aber jeweils in wässrigem Medium gearbeitet wurde, macht die sehr hohe Hydratationsenthalpie des Li^+ -Ions eine Bevorzugung der Lösungsmittelmoleküle gegenüber dem Kronenether sehr wahrscheinlich. Aufgrund dessen kristallisierte jeweils die K^+ -Kronenetherstruktur.

Auch bei der Kombination von Natrium- und Silber-Ionen kann aufgrund der einen dargestellten Verbindung keine Aussage getroffen werden. In $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ liegt Na^+ in der Kavität obwohl Ag^+ vom Durchmesser her besser geeignet wäre. Da aber Silbertrifluoracetat als Edukt eingesetzt wurde, könnte die Koordination von Na^+ lediglich an der „freien Verfügbarkeit“ im Verhältnis zum bereits durch Trifluoracetat koordinierten Ag^+ liegen. Interessant ist dabei die Dimerbildung der Silber-Ionen, die mit Abständen von ca. 291 pm und ca. 295 pm etwas weiter voneinander entfernt liegen als die Abstände der Ionenradien für vierfach koordiniertes Silber (228 pm) [24] und sehr nahe am Abstand von Silberatomen im Metall liegt (288 pm) [76]. Ob eine Wechselwirkung im Sinne der in der Literatur beschriebenen Argentophyllie besteht, oder lediglich Packungseffekte wirken, bzw. die verbrückende Koordination von Tfa eine Rolle spielt, wurde nicht untersucht.

Bei der Kombination von Seltenerd-Kationen mit Silber-Ionen zeigte sich eine grundlegende Bevorzugung von Silber durch die Kronenether. Insgesamt zeigten die Ansätze eine wesentlich höhere Selektivität des Einbaus von Ag^+ -Ionen in die Kronenetherstruktur als die von Lanthan(III)- oder Yttrium(III)-Ionen. Lanthan(III) mit einem Ionendurchmesser von 276 pm hätte eigentlich etwas besser in den Hohlraum von 18-Krone-6 gepasst, während das Yttrium-Ion aufgrund seines deutlich geringeren Ionendurchmessers von 242 pm ungünstiger als das Silber(I)-Ion ist. Die Seltenerd-Ionen haben wahrscheinlich aufgrund der hohen Oxophilie eher andere Koordinationspartner wie Wasser bevorzugt, obwohl aufgrund des Versuchsansatzes das Verhältnis von Seltenerd- zu Silber-Ionen jeweils deutlich auf der Seite der Seltenerd-Ionen lag. In $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ treten $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaeder als Gegenionen zu den durch Kronenether und Silber-Ionen gebildeten $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2]^{2+}$ -Dimeren auf. Auch hier zeigt sich die höhere Selektivität der Kronenether in Bezug auf die Silber-Ionen, wobei im Falle von Benzo-15-Krone-5 der Ionenradius des Silber(I)-Ions wiederum besser für eine Besetzung des Hohlraums geeignet ist als die des Lanthan(III)-Ions. Entsprechendes gilt bei der Konkurrenz zwischen Ag^+ und Y^{3+} um Benzo-18-Krone-6 bei $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$.

3. Chemische Arbeits- und Untersuchungsmethoden

3.1 Isothermes Verdampfen

Zur Synthese der verschiedenen Seltenerd(III)-Komplexe mit Kronenethern wurden die entsprechenden Salze in stöchiometrischen Mengen mit den Kronenethern im entsprechenden Lösungsmittel (Ethanol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan) gelöst. Als Alternative dazu wurden die Seltenerdhydroxide mit der entsprechenden Anionensäure stöchiometrisch versetzt und nach längerem Rühren mit der entsprechenden Menge an in Lösungsmittel gelöstem Kronenether versetzt. Auf entsprechendem Weg wurden die Ansätze Li^+/K^+ ausgeführt.

Bei der Kombination von Seltenerdmetall-Kationen mit Silber(I)-Kationen wurde die entsprechenden Silbersalze, die das gewünschte Anion enthielten, mit dem jeweiligen Seltenerdchlorid stöchiometrisch versetzt und der entstehende Silberchlorid-Niederschlag abfiltriert. Anschließend wurde der jeweilige Kronenether in leichtem Überschuss hinzugegeben.

Die Schnappdeckelgläschen wurden mit PARAFILM®, der mit einigen Nadelstichen perforiert wurde, verschlossen. Durch das Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden. Bei einigen Ansätzen fand die Kristallisation zum Erreichen der Übersättigung unter Kühlung statt. Die Einkristalle wurden anschließend in Markröhrchen überführt und einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse unterzogen.

3.2 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Die Methode der Röntgenbeugung an Einkristallen war aufgrund ihrer hohen Aussagekraft und Genauigkeit zur chemischen Strukturforschung die Hauptmethode zur Strukturbestimmung in dieser Arbeit. Die strukturellen Daten aller vorgestellten Verbindungen wurden auf einem von zwei Diffraktometern gemessen. Bei den Diffraktometern handelt es sich um ein einkreisiges IPDS-Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS I) und ein zweikreisiges IPDS-Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS II) der Firma Stoe & Cie. Bei der Messung wurde der jeweilige Kristall in jeder Winkelposition mit MoK_α -Strahlung (50 kV, 30 mA, Graphit-Monochromator) senkrecht zur ϕ -Achse bestrahlt. Dabei wurden die Kristall-

Detektor-Abstände und die Belichtungszeit jeweils individuell festgelegt und eingestellt. [43] Die Datenreduktion der aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhaltenen Daten fand mit Hilfe des Programms X-Red [44] statt. Zur Integration und zur Zellbestimmung wurde das Programm X-Area [45] genutzt, während zur Lösung der Kristallstrukturen die Programme SIR-92 [46] und WINGX (Version 1.80.05) [47] verwendet wurden.

Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Anpassung der aufgrund des gefundenen Strukturmodells berechneten Strukturfaktorquadrate $|F_c|^2$ an die gemessenen Strukturfaktorquadrate $|F_o|^2$. Dabei wurden in den ersten Verfeinerungsschritten isotrope Temperaturfaktoren verwendet, welche zum Ende der Strukturlösung und Strukturverfeinerung durch anisotrope Auslenkungsparameter ersetzt wurden. Anhand der Standardbindungsängen und -winkel wurden die Lagen der Wasserstoffatome geometrisch berechnet. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit dem Programm X-Red. [44] Gegebenenfalls auftretende Extinktionseffekte wurden durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt, während die Kristallgestalt mit dem Programm XSHAPE [48] optimiert wurde. Abschließend wurde das Wichtungsschema durch die Minimierung des Verhältnisses von Parameterverschiebung zu Standardabweichung optimiert.

Anhand der konventionellen R-Werte (R_1), der gewogenen R-Werte (wR_2), sowie des Goodness of fit (S) kann das jeweilige Strukturmodell bewertet werden. Die Faktoren entsprechen jeweils dem Verhältnis der berechneten zu den gemessenen Strukturdaten.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| + |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad m = \text{Anzahl der Reflexe; } n = \text{Anzahl der Parameter}$$

Der gewogene R-Wert (wR_2) beinhaltet die Gewichte, die bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet wurden. Dabei gilt für das Gewichtungsschema bei SHELXL-97 [49]:

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad \text{mit} \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

Der wR_2 -Wert und der S_2 -Wert beziehen sich bei SHELXL auf die Quadrate der Strukturfaktoren. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND [50] visualisiert, während für die Recherche strukturell kristallographischer Daten die Cambridge Structural Database (CSD) verwendet wurde. [51]

3.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Phasenreinheit der Produkte verwendet. Zusätzlich konnten auf diesem Wege unterschiedliche Packungsvarianten bzw. Modifikationen bestimmter Strukturen belegt werden. Dabei wurden die Proben in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm abgefüllt. Gemessen wurde mit einem Pulverdiffraktometer vom Typ $\theta/2\theta$ STADI P der Firma STOE & Cie GmbH mit Hilfe von Cu- K_α -Strahlung. Zur Auswertung der Pulverdaten wurde das Programm WinXPOW [52] der Firma STOE & Cie verwendet. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe des Programms ORIGIN [53] visualisiert.

3.4 Schwingungsspektroskopie

Zur weiteren Erhärtung der Güte des aus Einkristalldaten berechneten Strukturmodells wurde die Methode der Schwingungsspektroskopie verwendet. Dazu wurden aus dem kristallographisch phasenreinen Proben KBr-Presslinge gefertigt. Die Schwingungsspektren wurden anschließend mit den Spektrometern IFS/66v/S oder Alpha-T der Firma Bruker aufgenommen und mit Hilfe des Programms ORIGIN [53] visualisiert. Die Banden wurden auf der Grundlage von Fachbüchern [54], [55] und vorhandenen Schwingungsspektren der Kronenether [23] zugeordnet.

II. Spezielle Ergebnisse

4. Verbindungen von Seltenerd-Ionen mit unterschiedlich großen Kronenethern

4.1 Verbindungen von Seltenerdinitraten mit 18-Krone-6

4.1.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ und $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$

$[\text{M}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$) wird durch Lösen von 0,25 mmol (0,108 g) Lanthannitrat bzw. 0,25 mmol Cernitrat (0,109 g) und 0,25 mmol (0,097 g) Yttriumnitrat sowie 0,5 mmol (0,13 g) 18-Krone-6 in 20 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Die Lösung wurde jeweils eine Stunde bei 35°C gerührt. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und in 20 ml Wasser gelöst. Innerhalb von 24 Tagen konnten aus dem Niederschlag durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Des Weiteren wurde das Produkt mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Aus dem Filtrat konnten ebenfalls Kristalle gewonnen werden (siehe 4.1.5). $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ wurde in zwei unterschiedlichen Modifikationen gewonnen.

4.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{M}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$)

Die Kristallstruktur von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ wurde bereits 1980 von *Backer-Dirks* bestimmt. [28] Zur Diskussion der Selektivität der Einlagerung von Seltenerdmetall-Kationen in die Kronenetherstruktur soll die betreffende Struktur kurz am Beispiel von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ erläutert werden. Eine isotype Struktur mit Ce^{3+} konnte aus einem anderen Ansatz gewonnen werden (siehe Diskussion in Kapitel 2.1). Die wichtigsten Kenngrößen der Kristallstruktur von $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ werden im Folgenden ebenfalls genannt. Des Weiteren konnte für $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ eine weitere Modifikation gewonnen werden, die die gleiche Koordinationssphäre, aber eine andere Packung zeigt (Kapitel 4.1.3). Das Pulverdiffraktogramm der beiden Modifikationen unterscheidet sich deutlich (siehe Kapitel 4.1.4).

[M(18K6)(NO₃)₃] (M = La, Ce) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P *bca* (Nr. 61) mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturmotiv ist ein von drei Nitrat-Ionen und einem 18-Krone-6-Liganden koordiniertes M³⁺-Ion (M = La, Ce), Abb. 4.1. Die Seltenerd-Ionen werden dabei zwölffach koordiniert und passen aufgrund ihres Ionendurchmessers (La: 282 pm bei KZ 12; Ce: 278 pm bei KZ 12) perfekt in den Hohlraum (260 – 320 pm) von 18-Krone-6. Die Koordinationssphäre wird durch drei Nitrationen komplettiert. Dabei ist der Kronenether leicht wannenförmig verzerrt, so dass alle Ethersauerstoffatome koordinieren können, da die Durchmesser der Ionen eher am unteren Ende des Hohlraumdurchmessers liegen. Außerdem wird durch die Form Platz geschaffen, so dass von der einen Seite zwei Nitrat-Ionen koordinieren können, während von der sterisch abgeschirmten Seite nur ein Nitrat-Ion koordiniert. Die O-La-Abstände der Kronenether-Sauerstoffatome liegen zwischen 262,2(4) pm und 279,1(5) pm. Die O-Ce-Abstände zwischen 261,1(5) pm und 277,9(6) pm. Die Nitrat-Sauerstoffatome liegen in Abständen zwischen 263,1(5) pm und 267,6(5) pm zum La³⁺ und in Abständen zwischen 261,2(5) pm und 265,7(6) pm zum Ce³⁺. Da das Ce³⁺-Ion etwas kleiner als das La³⁺-Ion ist, sind die Bindungsabstände zu allen Liganden geringfügig kürzer. Alle Bindungslängen sind in Tabelle 4.1 zu finden.

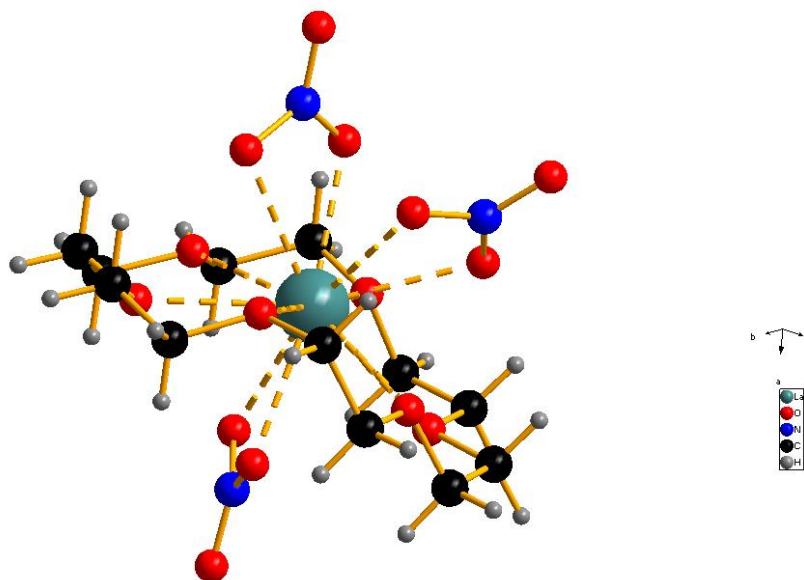


Abbildung 4.1: Darstellung der Koordinationssphäre des La³⁺-Ions in [La(18K6)(NO₃)₃]. Das La³⁺-Ion wird von den Sauerstoffatomen des Kronenethers und drei Nitrat-Ionen koordiniert.

Die Nitrationen liegen in Abständen von 280 pm voneinander, während die Abstände der Nitrationen zu Wasserstoffatomen von 18-Krone-6 um 250 pm liegen.

In Richtung [001] liegen die Koordinationseinheiten im Abstand des halben Translationsvektors hintereinander, wobei die Ausrichtung entsprechend der Gleitspiegelebene a alterniert. Die Koordinationseinheiten werden ebenfalls entlang [010] entsprechend der Gleitspiegelebene b versetzt und gespiegelt. Erkennbar ist dies vor allem an der Ausrichtung der zwei Nitrat-Anionen, die jeweils bei aufeinanderfolgenden Lagen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Daraus ergibt sich eine leichte Versetzung der Lagen in Richtung [001]. Auf diese Weise ist sowohl in Richtung [001] als auch in Richtung [010] jede zweite Koordinationseinheit im Abstand des Translationsvektors wieder identisch ausgerichtet. Dies gilt ebenfalls, aufgrund der identischen Symmetrieoperationen, in Richtung [100]. Dabei alterniert auch hier die Ausrichtung der Nitrationen und jede zweite Koordinationseinheit ist identisch.

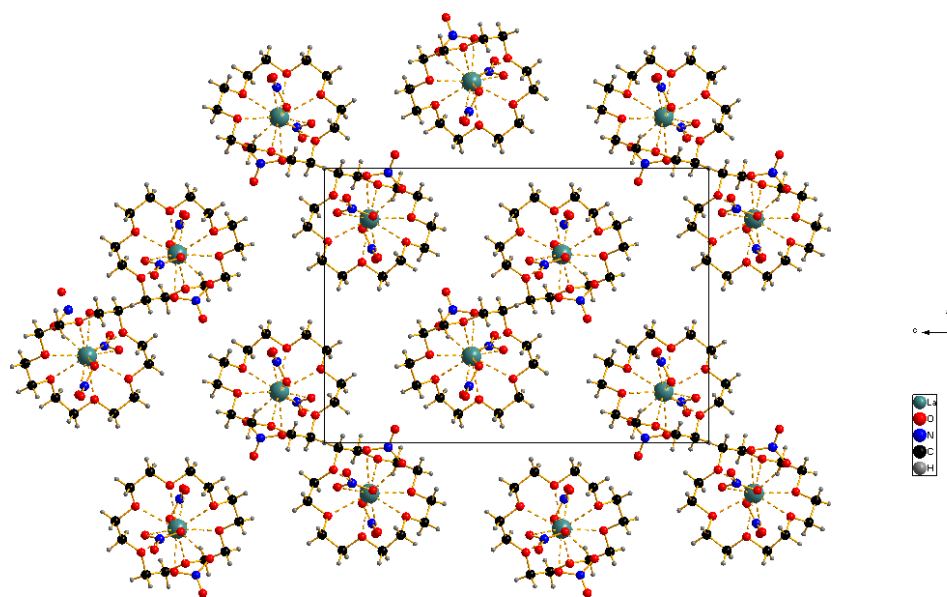


Abbildung 4.2: $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$: Reihen der alternierenden Koordinationseinheiten in Richtung [001], wobei jede zweite Koordinationseinheit wieder identisch ist. Die in Richtung [010] nebeneinanderliegenden Reihen sind um $\frac{1}{4}c$ versetzt. Die Nitrationen sind jeweils alternierend ausgerichtet.

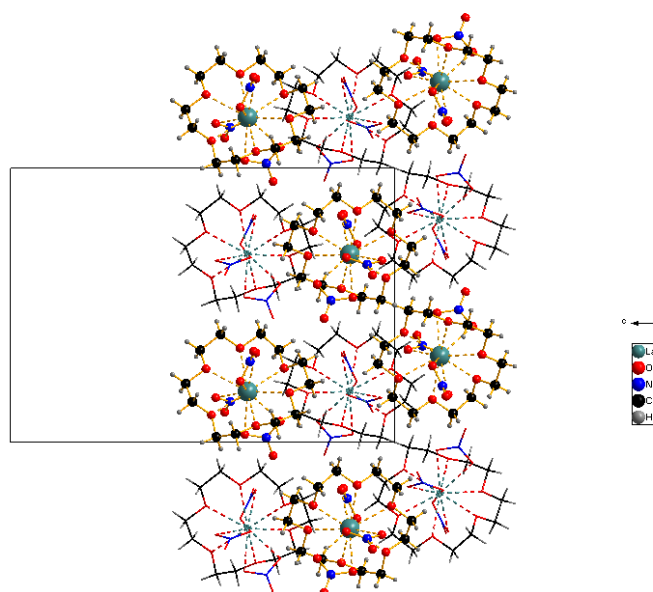


Abbildung 4.3: $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$: In Richtung $[100]$ um den halben Translationsvektor versetzt liegende Lagen. Die obere Lage ist schematisch dargestellt. Durch die Spiegelebene liegen die Lagen auf „Lücke“. Jede zweite Koordinationseinheit in Richtung $[100]$ ist wieder identisch.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$

| Ausgewählte Bindung La- 18-Krone-6 | $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ Bindungslängen /pm |
|---------------------------------------|--|
| La-O1 | 271,8(4) |
| La-O2 | 279,2(5) |
| La-O3 | 265,9(5) |
| La-O4 | 273,7(4) |
| La-O5 | 277,6(4) |
| La-O6 | 262,2(4) |
| Durchschnitt | 271,73 |
| Ausgewählte Bindung La- NO_3 | |
| La-O11 | 266,2(5) |
| La-O12 | 267,0(5) |
| La-O21 | 266,6(5) |
| La-O22 | 264,5(4) |
| La-O31 | 267,7(5) |
| La-O32 | 263,2(5) |
| Durchschnitt | 265,87 |

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen in Modifikation I von $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$

| Ausgewählte Bindung Ce - 18-Krone-6 | $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ Bindungslängen /pm |
|--|--|
| Ce-O1 | 270,9(5) |
| Ce-O2 | 261,1(5) |
| Ce -O3 | 277,3(6) |
| Ce -O4 | 273,7(5) |
| Ce -O5 | 277,9(6) |
| Ce -O6 | 265,6(6) |
| Durchschnitt | 271,08 |
| Ausgewählte Bindung Ce - NO_3 | |
| Ce -O11 | 261,2(5) |
| Ce -O12 | 265,3(6) |
| Ce -O21 | 265,7(6) |
| Ce -O22 | 264,6(5) |
| Ce -O31 | 262,9(5) |
| Ce -O32 | 264,9(6) |
| Durchschnitt | 264,1 |

4.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur der Modifikation II von $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$

$[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ -II kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturmotiv entspricht genau dem von $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ -I (siehe oben) und wird von einem durch drei Nitrat-Ionen und ein 18-Krone-6-Molekül neunfach koordinierten Ce^{3+} -Ion gebildet, so dass auch hier die Koordinationszahl 12 auftritt (Abb. 4.4). Cer(III) passt aufgrund seines Ionendurchmessers von 278 pm perfekt in den Hohlraum (260 – 320 pm) von 18-Krone-6. Ansonsten entspricht das Koordinationsmotiv der Beschreibung in Kapitel 4.1.2.

Die O-Ce-Abstände der Kronenether-Sauerstoffatome liegen zwischen 266(1) pm und 277(1) pm. Die Nitrat-Sauerstoffatome liegen in Abständen zwischen 262(1) pm und 264(1) pm. Alle Bindungslängen sind in Tabelle 4.3 zu finden. Die Nitrationen liegen in Abständen von 283 pm voneinander, während die kürzesten Abstände der Nitrationen zu Wasserstoffatomen von 18-Krone-6 um 244 pm - 250 pm liegen.

In Richtung [010] liegen die Koordinationseinheiten im Abstand des Translationsvektors deckungsgleich nebeneinander. In Richtung [100] liegt eine weitere „Schicht“ im Abstand des halben Translationsvektors, so dass die Koordinationseinheiten über den Lücken der vorherigen Schicht liegen. Die Ursache liegt in der zweizähligen Schraubenachse. Auf diese Weise wird eine möglichst dichte Packung erreicht und die Koordinationseinheiten

liegen in Richtung [100] im Abstand des Translationsvektors deckungsgleich. Auch in Richtung [001] ist jede zweite Lage entsprechend der zweizähligen Schraubenachse wieder identisch (Abbildung 4.5). Die Lagen liegen im Abstand des halben Translationsvektors.

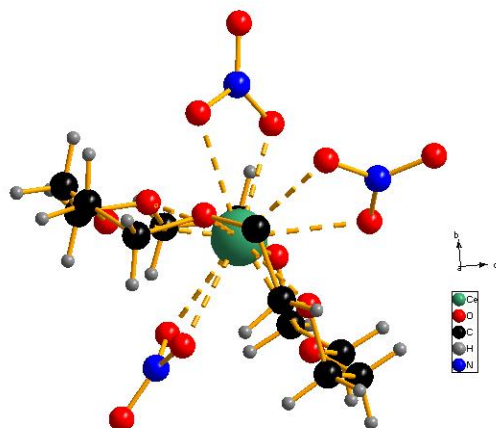


Abbildung 4.4: Darstellung der Koordinationssphäre des Cer-Ions in $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$. Das Ce^{3+} -Ion wird von den Sauerstoffatomen des Kronenethers und drei Nitrat-Ionen koordiniert.

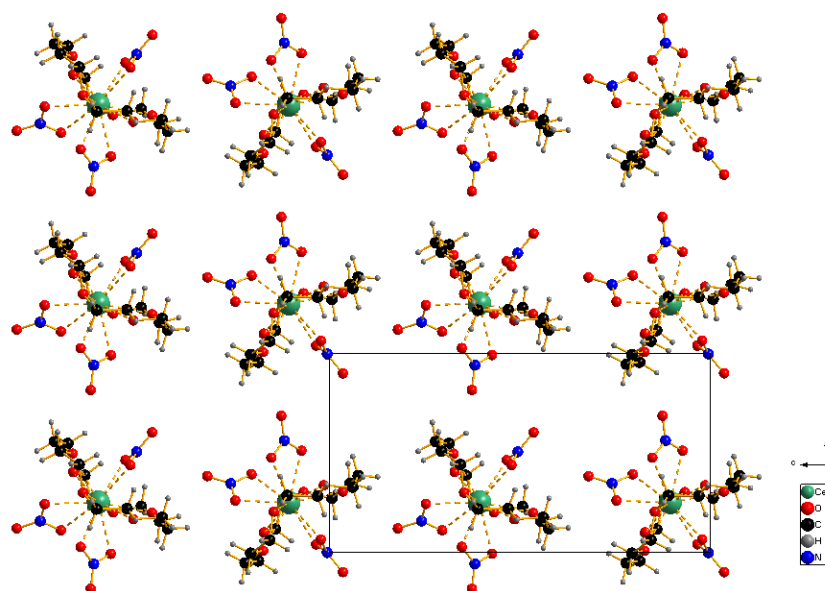


Abbildung 4.5: $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$: Packung der Koordinationseinheit in Richtung [001] und [010].

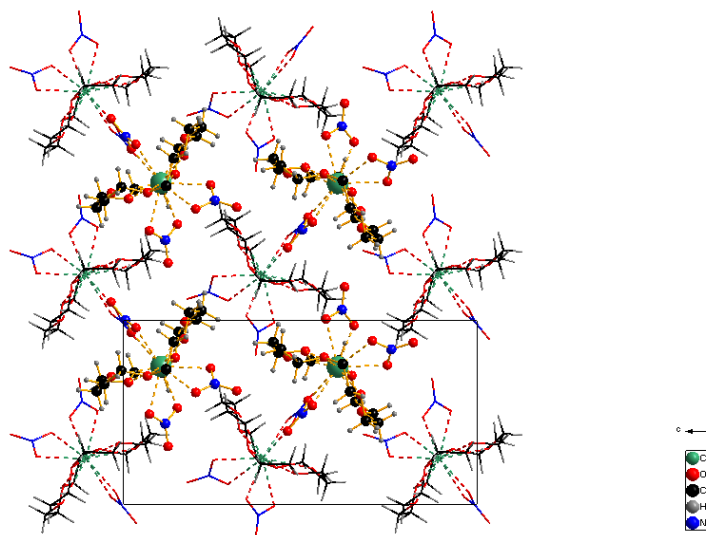


Abbildung 4.6: $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$: Packung der Koordinationseinheit in Richtung $[001]$ und $[010]$. In Richtung $[100]$ sind zwei unterschiedliche „Schichten“ gezeigt. Die Koordinationseinheiten einer Schicht liegen jeweils in den Lücken der vorhergehenden Schicht. Die untere Schicht ist schematisch dargestellt.

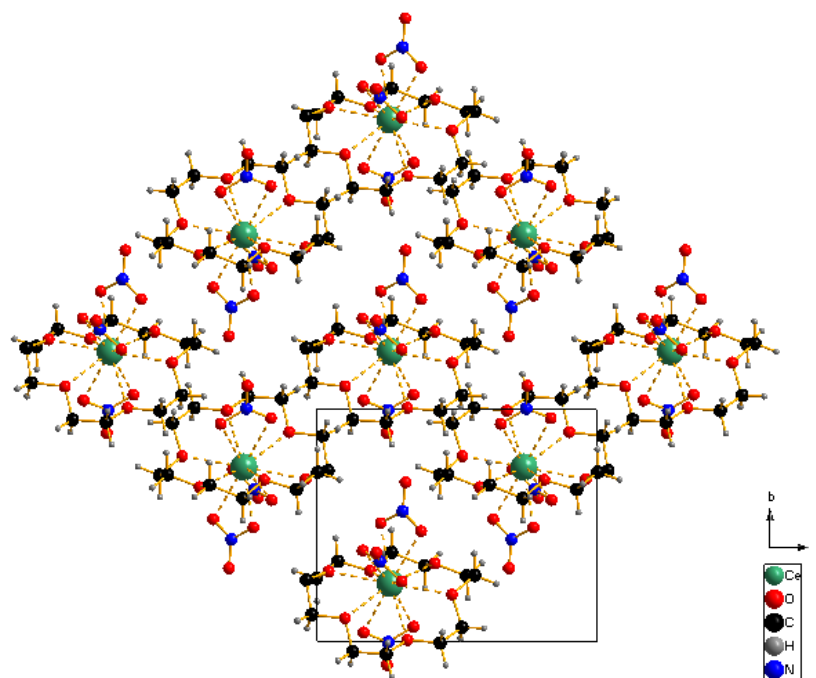


Abbildung 4.7: $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$: Die Koordinationseinheiten sind erkennbar in Richtung $[100]$ deckungsgleich, wobei unterschiedliche „Schichten“ entstehen.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$

| Ausgewählte Bindung Ce - 18-Krone-6 | $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ Bindungslängen /pm |
|--|--|
| Ce-O1 | 272,3(9) |
| Ce-O2 | 277,0(3) |
| Ce -O3 | 265,7(8) |
| Ce -O4 | 272,5(3) |
| Ce -O5 | 276,1(1) |
| Ce -O6 | 265,5(1) |
| Ausgewählte Bindung Ce - NO_3 | |
| Ce -O11 | 262,7(2) |
| Ce -O12 | 261,6(6) |
| Ce -O23 | 264,2(4) |
| Ce -O22 | 261,4(1) |
| Ce -O31 | 261,2(4) |
| Ce -O32 | 263,5(5) |

4.1.4 Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{M}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ (M = La, Ce)

In Abbildung 4.8 ist das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ dem unter Verwendung von Mo- $\text{K}\alpha$ -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Lage und Intensitäten der Hauptreflexe implizieren ein röntgenographisch phasenreines Produkt. Zusätzlich wurde aus dem Niederschlag ein Pulverdiffraktogramm angefertigt und dem Endprodukt gegenübergestellt. Es ist erkennbar, dass es sich bei dem anfallenden Niederschlag bereits um das Produkt handelt, das in Wasser umkristallisiert wird. Die isotype Verbindung $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ konnte ebenfalls phasenrein dargestellt werden. Die Abbildung zeigt zusätzlich den Unterschied zwischen den beiden Modifikationen $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$. Von Modifikation II konnte kein Pulver gewonnen werden.

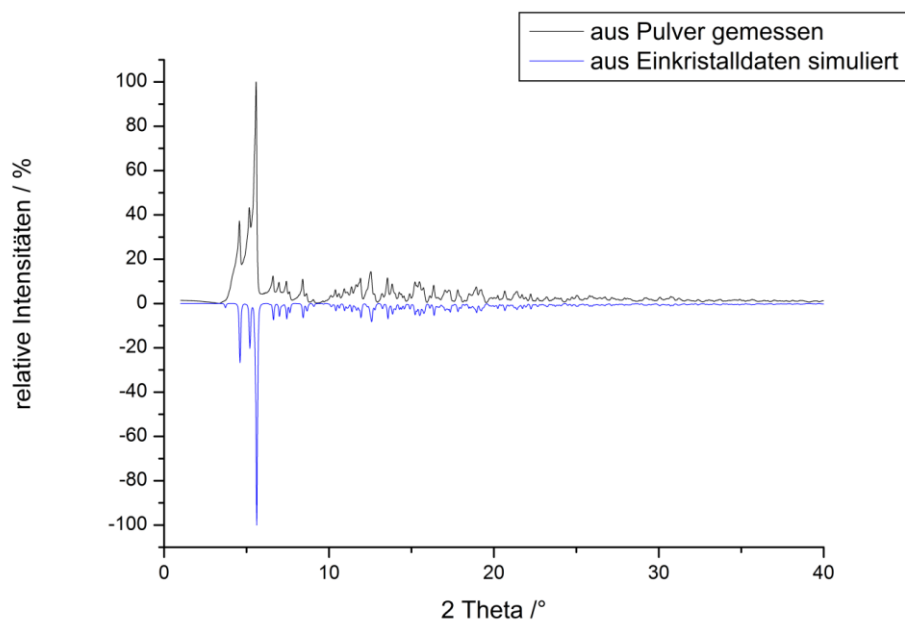


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

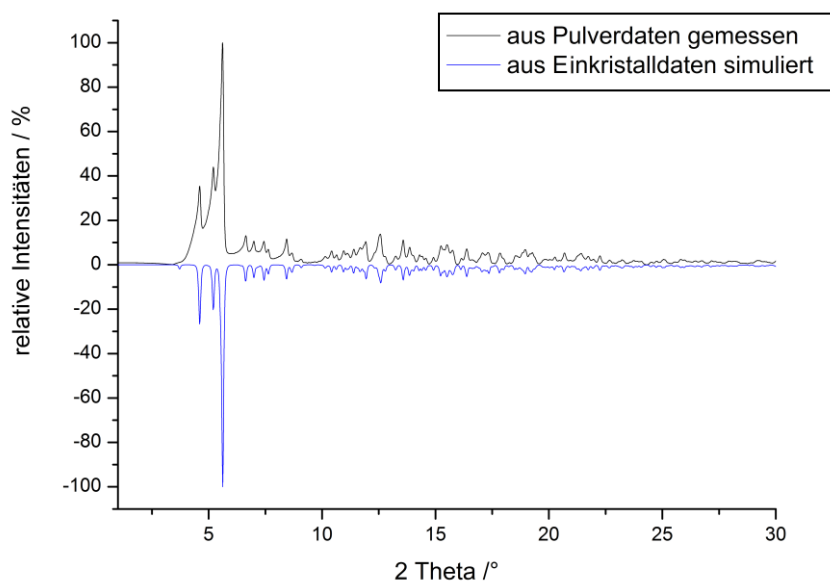


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms des Niederschlags von $[\text{La}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

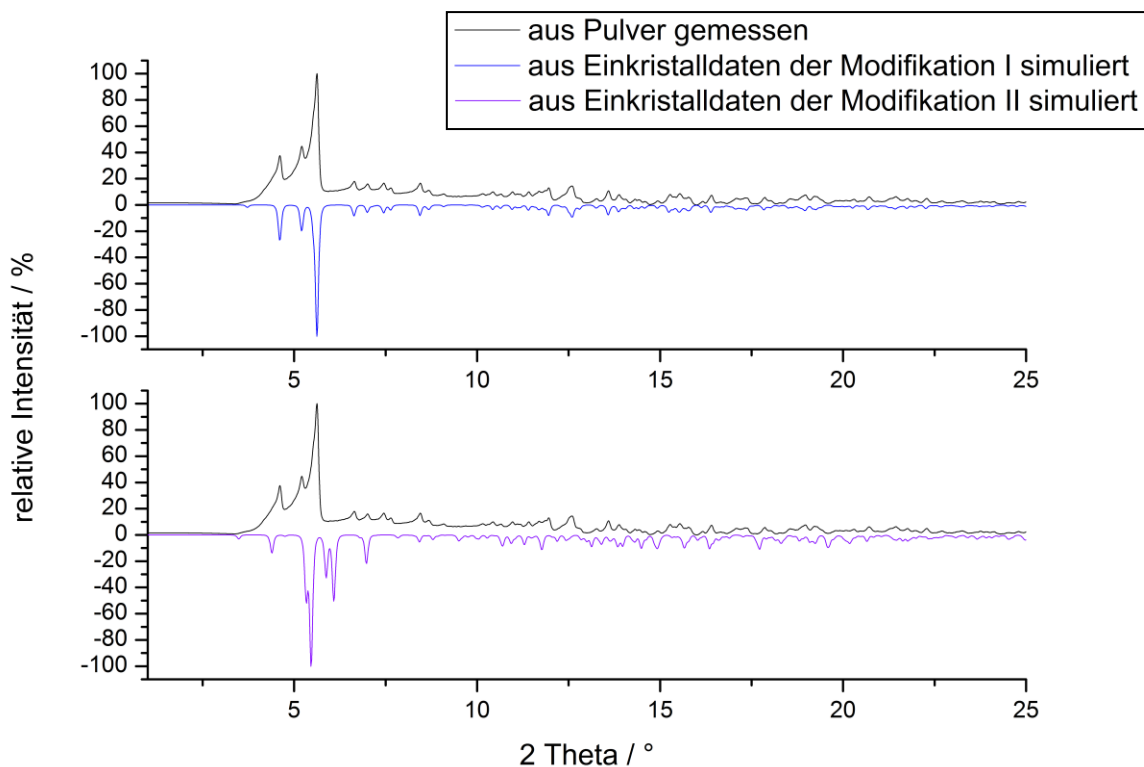


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung des von Kristallen von $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-I}$ gemessenen und den aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogrammen von $[\text{Ce}(\text{18K6})(\text{NO}_3)_3]\text{-I}$ und -II unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

Tabelle 4.4: [M(18K6)(NO₃)₃] (M = La, Ce): Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | [La(18K6)(NO ₃) ₃] | [Ce(18K6)(NO ₃) ₃] Modifikation I | [Ce(18K6)(NO ₃) ₃] Modifikation II |
|---|--|--|--|
| Summenformel | LaC ₁₂ O ₁₅ H ₂₄ N ₃ | CeC ₁₂ O ₁₅ H ₂₄ N ₃ | CeC ₁₂ O ₁₅ H ₂₄ N ₃ |
| Molmasse / g/mol | 589,2 | 594,4 | 594,4 |
| a / pm | 1226,67(1) | 1225,5(1) | 1171,76(2) |
| b / pm | 1562,31(2) | 1561,8(2) | 965,7(8) |
| c / pm | 2186,1(3) | 2184,3(2) | 1859,8(2) |
| Winkel α β γ / ° | 90 | 90 | β = 95,726(2) |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 4189,48(8) | 4180,53(7) | 2094,0(4) |
| Formeleinheiten | 8 | 8 | 4 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | P <i>bca</i> | P <i>bca</i> | P 2 ₁ /c |
| Kristallform | Polyeder | Polyeder | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos | farblos | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 | 293 | 293 |
| Messgerät | IPDS-II | IPDS-II | IPDS-I |
| Messgeometrie | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi$ = 2° | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi$ = 2° | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi$ = 2° |
| Anzahl der Bilder | 180 | 180 | 100 |
| Belichtungszeit / min | 10 | 20 | 7 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch | numerisch |
| T _{min/max} | 0,6489/ 0,8132 | 0,5219/ 0,7519 | 0,6555/ 0,8088 |
| Messbereich 2 θ /° | 1,91 – 54,78 | 3,2 – 59,4 | 3,8-56,3 |
| Indexbereich h _{min/max} | -15/15 | -16/17 | -15/15 |
| k _{min/max} | -20/20 | -21/21 | -12/12 |
| l _{min/max} | -28/28 | -25/30 | -24/24 |
| F(000) | 2351,6 | 2359,6 | 1171,8 |
| Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹ | 2,119 | 2,258 | 2,254 |
| Dichte Dx/g/cm ³ | 1,87 | 1,89 | 1,87 |
| R _{int} | 0,088 | 0,15 | 0,11 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 | SIR-92 / SHELXL-97 | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 57470 | 49095 | 19415 |
| unabhängige Reflexe | 4713 | 5889 | 5025 |
| beobachtete Reflexe | 2771 | 2127 | 2109 |
| σ -Schranke | >2 σ (I) | >2 σ (I) | >2 σ (I) |
| R ₁ (beob./alle) | 0,0466/0,0853 | 0,0484/0,1598 | 0,0366/0,13 |
| wR ₂ (beob./alle) | 0,10770,1212 | 0,092/0,125 | 0,0646 |
| S (alle) | 0,882 | 0,75 | 0,722 |
| $\Delta\rho_{min/max}$ / 10 ⁶ e*pm ⁻³ | 1,216/-0,623 | 1,012/-2,089 | 1,326/-2,335 |
| Anzahl Parameter | 282 | 282 | 281 |
| Wichtung a/b | 0,0749/0,0000 | 0,0558/0,0000 | 0,0154/0,0000 |

4.1.5 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$

$[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ wurde aus mehreren analogen Ansätzen gewonnen. Dabei wurden jeweils 0,25 mmol (0,096 g) Yttriumnitrat mit 0,25 mmol anderer Seltenerd-nitrate ($M = La, Ce, Nd, Yb, Tb, Dy$) in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 0,5 mmol (0,13 g) 18-Krone-6 hinzugegeben und eine Stunde bei 30°C gerührt. Anfallende Niederschläge bei den Ansätzen mit Lanthan-, Cer- und Neodymnitrat wurden abfiltriert. Innerhalb von 8-20 Tagen konnten durch isothermes Verdampfen aus einigen Ansätzen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

4.1.6 Beschreibung der Kristallstruktur von $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$

Die Kristallstruktur von $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ wurde bereits 1980 von *Backer-Dirks* bestimmt. [28] Dennoch soll sie zur Erläuterung des Strukturmotivs kurz beschrieben werden. Es wurde von *Backer-Dirks* bzw. *Jones* auch über weitere isotype Strukturen berichtet. Der Wechsel der Struktur von $[M(NO_3)_3](18K6)$ ($M = La, Nd, Ce$) zu $[M(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ ($M = Eu, Gd, Tb, Dy, Yb$) wurde von *Jones* an der Schnittstelle Nd/Sm festgestellt. [26]

$[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P nma$ (Nr. 62) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturmotiv ist ein von drei chelatisierenden Nitrat-Ionen und drei Wassermolekülen koordiniertes Y^{3+} -Ion. Das Yttrium-Ion wird dabei neunfach koordiniert. Es ist aufgrund seines Ionendurchmessers von 208 pm deutlich zu klein für den Hohlraum (260 – 320 pm) von 18-Krone-6 und wird demnach auch nicht koordiniert. Allerdings implizieren die O-O-Abstände zwischen 18-Krone-6 und den Wassermolekülen eine Stabilisierung der Struktur über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungsabstände $O(Nitrat)-Y^{3+}$ liegen im Bereich von 238(1) pm und 242(1) pm. Die $O(Wasser)-Y^{3+}$ -Abstände weisen Längen zwischen 234(1) pm und 238(1) pm auf. Durch die Ausrichtung der Nitrat-Ionen wird die Lage der koordinierenden Wassermoleküle beeinflusst. Die Wassermoleküle sind durch die senkrecht zu *b* stehenden Nitrat-Ionen in Richtung des dritten horizontal liegenden Nitrat-Ions (N3) und des dritten Wassermoleküls (O002) verschoben. Nimmt man die Nitrat-Ionen als Schwerpunkte für die Koordination an, ergibt sich als Koordinationspolyeder ein verzerrtes Oktaeder. (vgl. Bindungslängen und Winkel in Tabelle 4.5)

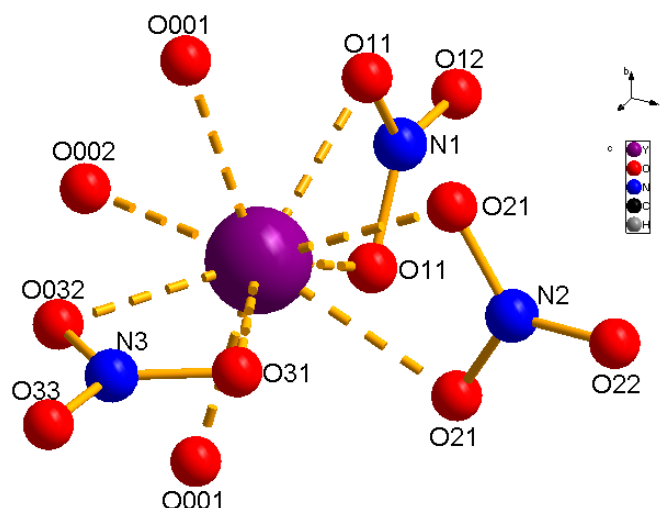


Abbildung 4.11: $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$: Koordinationssphäre des Y^{3+} -Ions. Zu sehen ist die leichte Verzerrung aufgrund der Ausrichtung der Nitrat-Ionen.

In der 1992 von *Jacobsen* dargestellten Verbindung $[Yb(H_2O)_3(NO_3)]$ [73] liegt eine entsprechende Koordinationseinheit vor. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien für Y^{3+} und Yb^{3+} liegen die Bindungslängen im gleichen Bereich. Allerdings weist die Koordinationseinheit in $[Yb(H_2O)_3(NO_3)]$ anders in $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ eine dreizählige Drehachse auf und wird als dreifachbekapptes trigonales Prisma beschrieben. Eine Dreiecksfläche wird dabei von Wasserliganden ausgemacht. Die Anordnung äußert sich auch in Unterschieden in den Bindungslängen. Eine entsprechende Anordnung tritt in $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ nicht auf. Die Unterschiede resultieren aus der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den umgebenden Kronenethern.

Umgeben wird die Koordinationseinheit von zwei 18-Krone-6-Molekülen, die den Komplex $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3]$ auf einer Seite umschließen, Abb. 4.12. Die Ausgleichsebenen der Kronenether sind dabei um $50,2(6)^\circ$ gegeneinander geneigt. Auf diese Weise ergibt sich eine „zick-zack“-Abfolge der Ausrichtung der Kronenether in Richtung $[010]$ (vgl. Abbildung 4.12). Die Neigung resultiert aus den gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen der Ethersauerstoffatome zu den koordinierenden Wassermolekülen. Zwei der drei koordinierenden Wassermoleküle sind in Richtung der Kronenetherhohlräume ausgerichtet, so dass mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Durch die beschriebene Neigung der Kronenether werden auch Wasserstoffbrückenbindungen zum dritten koordinierenden Wassermolekül ausgebildet. Da die koordinierenden Nitrat-Ionen eher von den Kronenethern weg weisen, kommt es zu keiner sterischen Hinderung. Über die Wasserstoffbrückenbindungen werden die Koordinationseinheiten in Richtung $[010]$ durch

18-Krone-6 verbrückt. Die Abstände der koordinierenden Wassermoleküle zu den Ethersauerstoffatomen liegen im Bereich zwischen 283,6(5) pm und 306,9(5) pm. Der kürzeste Abstand zwischen den Kronenethern liegt bei ca. 200 pm (H-H-Abstand). Die beiden koordinierenden Wassermoleküle von aufeinanderfolgenden Komplexen liegen im Abstand von 247(1) pm.

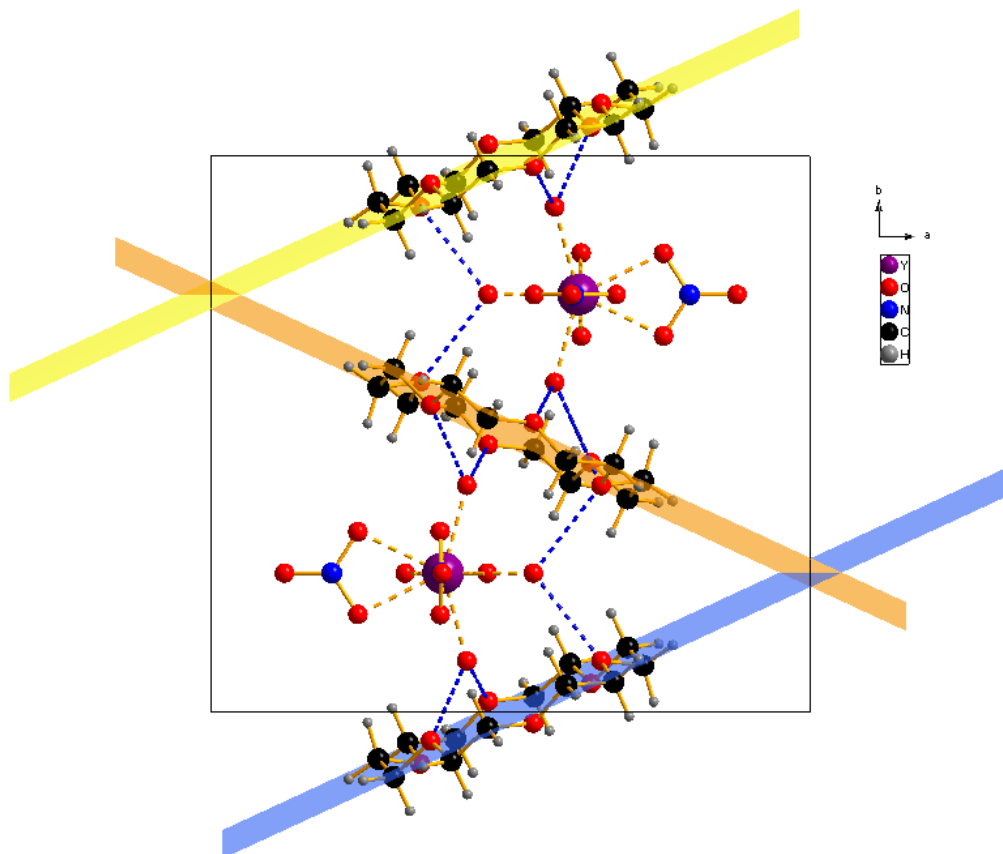


Abbildung 4.12: $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$: Verbrückung der Koordinationseinheiten über Wasserstoffbrückenbindungen durch 18-Krone-6. Zu sehen sind die geneigte Lage von 18-Krone-6 und die dadurch ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen. Es ergibt sich eine stufenförmige Abfolge, wodurch Ketten in Richtung [010] gebildet werden.

Die einzelnen Ketten liegen in Richtung [001] in Abständen von ca. 283 pm nebeneinander. Die Nitrat-Ionen liegen in Abständen von 298 pm. In Richtung [100] liegen die Ketten dicht gepackt vor, so dass sich eine Abfolge ABA ergibt. Die Ketten der unterschiedlichen Schichten sind im Prinzip gleich aufgebaut, wobei die Ketten um 180° gedreht und um den halben Translationsvektor in Richtung [010] verschoben sind. Dadurch ergibt sich die in Blickrichtung b zu erkennende andere Lage der Yttriumionen zueinander (vgl. 4.13). Die Ausrichtung der Koordinationspolyeder der Schichten A und B sind entgegengesetzt zueinander. Dabei ragen die Nitrat-Ionen jeweils in die Lücken zwischen den Ketten der ande-

ren Schicht. Die Abstände der Kronenether der unterschiedlichen Schichten (H1A-H5B) liegen bei über 323 pm. Es treten wohl keine Wechselwirkungen zwischen den Ketten auf.

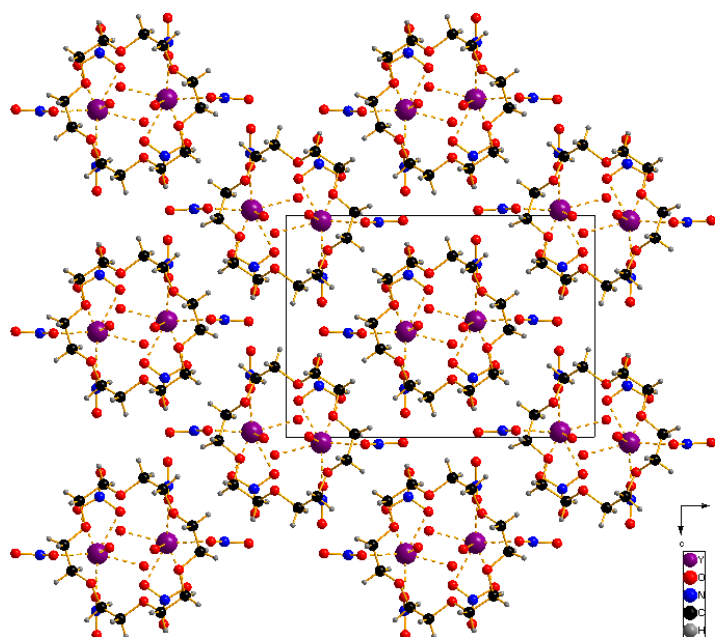


Abbildung 4.13: $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$: Aufsicht auf die Ketten, die in Richtung [001] deckungsgleich liegen und in Richtung [100] in Schichtfolge ABA gepackt sind. Die unterschiedliche Lage der Y^{3+} -Ionen in den unterschiedlichen Schichten ist erkennbar.

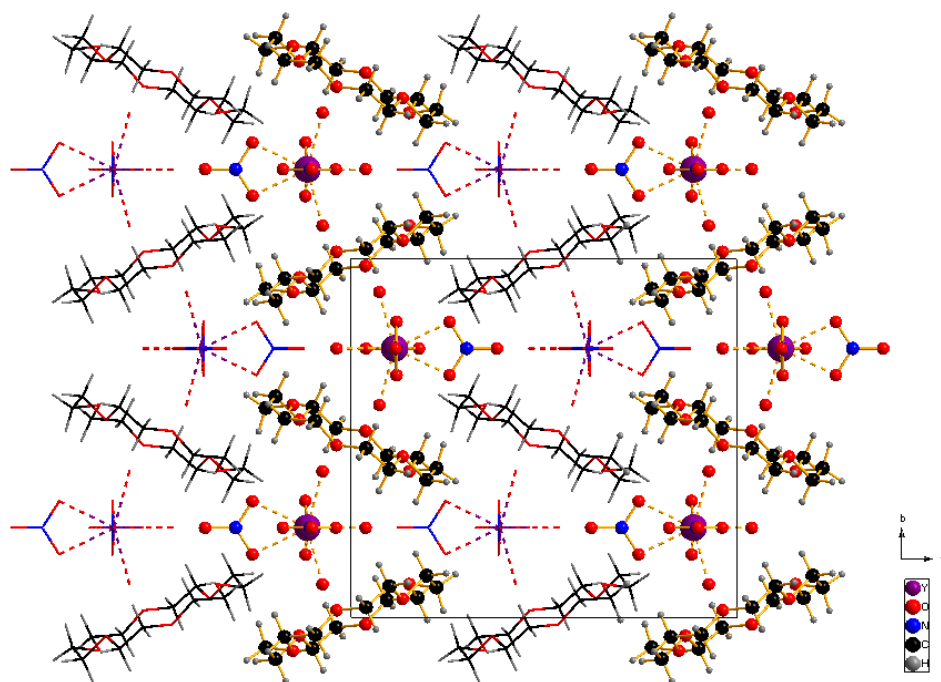


Abbildung 4.14: $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$: Ketten in Richtung [010]. Die hintere Schicht ist schematisch dargestellt. Die Nitrationen der vorderen Schicht ragen in die Lücken der anderen Schicht.

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungslängen, Abstände und Winkel in
[Y(H₂O)₃(NO₃)₃](18K6)

| Ausgewählte Bindung Y - H ₂ O | [Y(H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₃](18K6) Bindungslängen /pm |
|--|--|
| Y-O001 | 234,5(3) |
| Y-O002 | 238,0(4) |
| Ausgewählte Bindung Y - NO₃ | |
| Y-O11 | 240,9(3) |
| Y-O21 | 242,2(3) |
| Y-O31 | 242,2(6) |
| Y-O32 | 238,3(4) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen | 18-Krone-6-Liganden |
| O2- O001 | 285,7(2) |
| O1-O001 | 287,3(6) |
| O3-O002 | 283,6(5) |
| Ausgewählte Bindung N - O im Nitrat | |
| N2-O21 | 125,1(5) |
| N2-O22(terminal) | 120,8(8) |
| N1-O11 | 126,1(4) |
| N1-O11 (terminal) | 121,2(8) |
| N3-O31 | 125,1(8) |
| N3-O32 | 125,6(8) |
| N3-O33 (terminal) | 121,1(9) |
| Ausgewählte Abstände Y - NO₃ | |
| Y-N1 | 283,2(6) |
| Y-N2 | 284,6(6) |
| Y-N3 | 284,5(7) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen | Wasser-Nitrat |
| O11- O001 | 282,1(5) |
| O32-O002 | 295,3(6) |
| O32-O001 | 291,9(4) |
| O21-O001 | 304,6(5) |
| Ausgewählte Winkel | |
| [Y(H₂O)₃(NO₃)₃](18K6) Winkel /° | |
| O001-Y-O002 | 77,69(8) |
| O001-Y-O11 | 72,79(1) |
| O001-Y-O21 | 79,43(1) |
| O002-Y-O32 | 76,62(1) |
| O001-Y-N3 | 81,7(8) |
| O001-Y-N1 | 98,0(8) |
| O001-Y-N2 | 105,(8) |
| O002-Y-N1 | 76,4(1) |
| O002-Y-N3 | 102,5(1) |
| O002-Y-O21 | 164,0(1) |
| N1-Y-N3 | 178,9(1) |
| O001-Y-O001 | 146,48(1) |

Tabelle 4.6: $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[Y(H_2O)_3(NO_3)_3](18K6)$ |
|---|---|
| Summenformel | $YC_{12}O_{18}H_{30}N_3$ |
| Molmasse / g/mol | 563,05 |
| a / pm | 1528,46(1) |
| b / pm | 1424,99(1) |
| c / pm | 1106,06(1) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | 90 |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 2409,0(4) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P nma$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ < \varphi < 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 10 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\min/\max}$ | 0,4384/ 0,6642 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich $h_{\min/\max}$ | -18/18 |
| $k_{\min/\max}$ | -15/16 |
| $l_{\min/\max}$ | -13/13 |
| F(000) | 1103,8 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 2,504 |
| Dichte $D_x / \text{g/cm}^3$ | 1,55 |
| R_{int} | 0,078 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 24799 |
| unabhängige Reflexe | 2213 |
| beobachtete Reflexe | 1696 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,0476/ 0,0615 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,15 |
| S (alle) | 0,977 |
| $\Delta\rho_{\min/\max} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 0,476/ -0,445 |
| Anzahl Parameter | 171 |
| Wichtung a/b | 0,1198/0,0000 |

4.2 Verbindungen von Seltenerdinitraten mit 15-Krone-5

4.2.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[M(15K5)(NO_3)_3]$ (M = La, Ce)

$[M(15K5)(NO_3)_3]$ wird durch das Lösen von 0,25 mmol Lanthannitrat bzw. 0,25 mmol Cernitrat, 0,25 mmol Yttriumnitrat und 0,25 mol 15-Krone-5 in 20 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Die Lösungen wurden jeweils zwei Stunden gerührt und anschließend im Kühlschrank aufbewahrt. Innerhalb von einer Woche bzw. 11 Tagen konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Des Weiteren wurde das Produkt $[La(15K5)(NO_3)_3]$ mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

4.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[La(15K5)(NO_3)_3]$

$[La(15K5)(NO_3)_3]$ (im Folgenden als Modifikation I bezeichnet) wurde bereits 1989 von *Rogers* beschrieben [71], ebenso $[Eu(15K5)(NO_3)_3]$ 1982 von *Bünzli* [32]; beide kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Kristalle von $[La(15K5)(NO_3)_3]$ -II kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe azentrischen $P 3_1$ (Nr. 144) mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Flack-Parameter zeigt einen Wert von -0,02. $[Ce(15K5)(NO_3)_3]$ konnte auch im Rahmen dieser Arbeit nur isotyp mit $[La(15K5)(NO_3)_3]$ -I erhalten werden; die Kristallstruktur war bereits 1983 von *Lin Yonghua* [30] bestimmt worden. Daher wird $[Ce(15K5)(NO_3)_3]$ hier nicht weiter beschrieben.

Das zentrale Strukturmotiv von $[La(15K5)(NO_3)_3]$ -II ist ein von drei Nitrat-Ionen und einem 15-Krone-5-Molekül koordiniertes La^{3+} -Ion. Die Nitrat-Ionen wirken dabei zweifach chelatisierend, so dass das Lanthan-Ion elffach koordiniert wird. Da das La^{3+} -Ion aufgrund seines Ionendurchmessers 282 pm bei einer zwölffachen Koordination nicht in den Hohlraum (170 – 220 pm) des Kronenethers passt, liegt es oberhalb einer gedachten Ausgleichsebene, die vom Ring der Kronenether-Sauerstoffatome gebildet wird. Der Kronenether zeigt eine verzerrte Struktur, die ihre Ursache darin hat, dass die Sauerstoffatome

zum koordinierten La^{3+} hin ausgerichtet sind. Die Abstände der Kronenether-Sauerstoffatome zum La^{3+} liegen zwischen 264(1) pm und 274(1) pm.

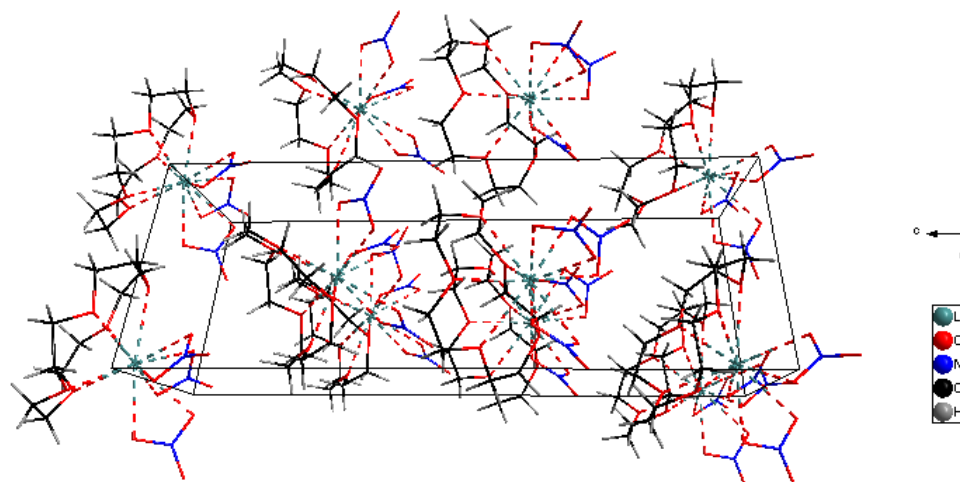


Abbildung 4.15: Elementarzelle von $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{II}$ in perspektivischer Ansicht. Die Komplexe sind schematisch dargestellt.

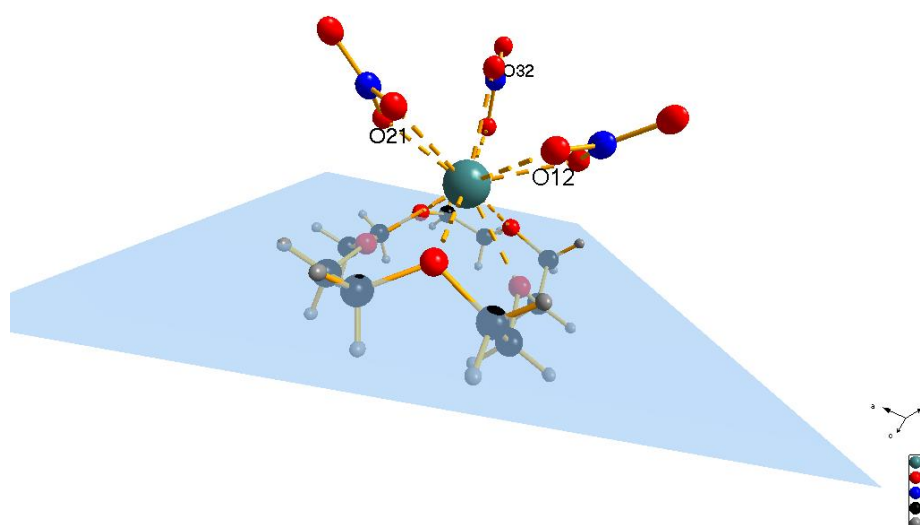


Abbildung 4.16: Koordinationssphäre des Lanthan(III)-Ions in $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{II}$. 15-Krone-5 ist dabei v-förmig verzerrt, da das La^{3+} -Ion nicht optimal in den Hohlraum des Kronenethers passt. Die Ausgleichsebene durch die Ethersauerstoffatome ist abgebildet. Die Nitrationen koordinieren von der gegenüber liegenden Seite.

Die Nitrat-Ionen koordinieren von der gegenüber liegenden Seite an das Lanthan-Ion. Dabei treten O-La-Abstände von 257(1) pm – 269(1) pm auf. Die Nitrat-Ionen sind dabei

parallel und leicht versetzt ausgerichtet und kommen sich mit Abständen von 287(1) pm (O32-O11/O32-O22) recht nah.

Das Strukturmotiv liegt in Richtung [001] gestapelt vor, wobei es jeweils entsprechend der Symmetrioperationen um 120° gedreht und um $1/3$ des Translationsvektors versetzt ist (siehe Abbildung 4.17). Durch die Neigung aus der a/b-Ebene und der jeweiligen Drehung sind die Nitrat-Liganden jeweils vom nachfolgenden Kronenether weg ausgerichtet. Dennoch ergeben sich C-H...O Abstände von 245(1) pm (O13-H3B), was für eine schwache Assoziation sprechen könnte.

In der [110]-Ebene ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung der Kronenether drei Schichten mit der Schichtfolge A, B und C. Innerhalb der Ebenen liegen die Koordinationseinheiten in Richtung [010] und [100] jeweils deckungsleich hintereinander. Dabei ergibt sich aufgrund der Zellgeometrie eine leichte Versetzung der einzelnen Struktur motive in der a/b-Ebene, so dass eine dichtere Packung erreicht wird. Durch die Versetzung nähern sich die Kronenether auf bis zu 232(1) pm (H10B-H6B) an.

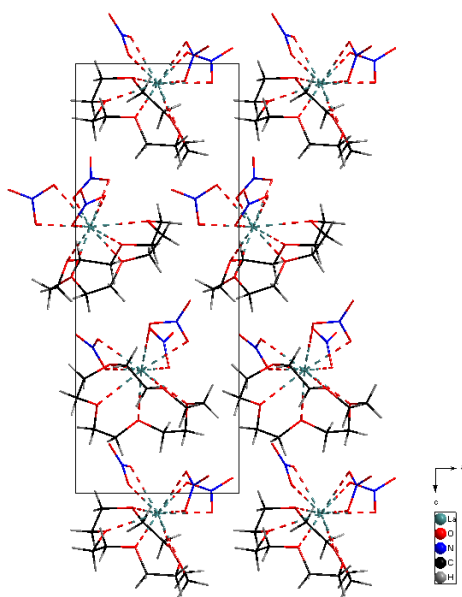


Abbildung 4.17: $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$: Dreizählige Schraubenachse in Richtung [001] mit der resultierenden unterschiedlichen Ausrichtung der Koordinationseinheiten. Dadurch ergibt sich die Schichtfolge ABC.

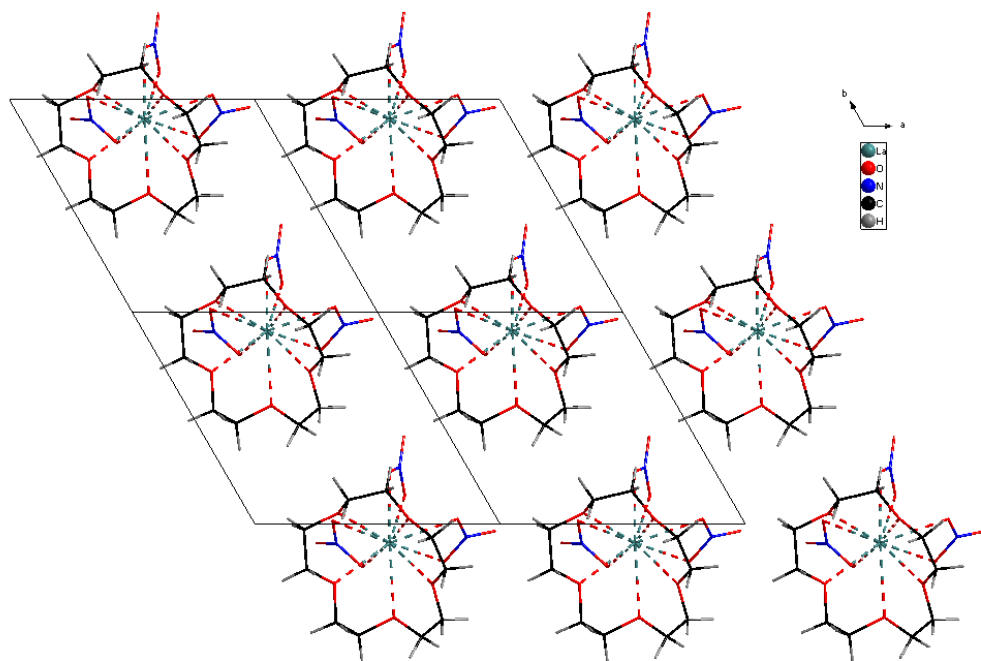


Abbildung 4.18: $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]\text{-II}$: Schicht in der b/c -Ebene mit deckungsgleicher Ausrichtung der Koordinationseinheiten in Richtung $[010]$ und $[100]$.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$

| Ausgewählte Bindungen La-15K5 | Bindungslängen /pm |
|--|--------------------|
| La3-O1 | 265,7(6) |
| La3-O2 | 274,4(6) |
| La3-O3 | 272,4(5) |
| La3-O4 | 263,6(5) |
| La3-O5 | 269,9(5) |
| Ausgewählte Bindung La-NO ₃ | Bindungslängen /pm |
| La3-O11 | 262,0(6) |
| La3-O12 | 259,1(5) |
| La3-O21 | 257,2(5) |
| La3-O22 | 262,3(5) |
| La3-O31 | 259,2(6) |
| La3-O32 | 269,6(6) |

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ce}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$

| Ausgewählte Bindungen Ce-15K5 | Bindungslängen /pm |
|--|--------------------|
| Ce-O1 | 267,57(2) |
| Ce -O2 | 269,78(2) |
| Ce -O3 | 259,72(2) |
| Ce -O4 | 266,02(2) |
| Ce -O5 | 264,9(2) |
| Ausgewählte Bindung Ce-NO ₃ | Bindungslängen /pm |
| Ce -O11 | 251,0(2) |
| Ce -O12 | 256,5(2) |
| Ce -O21 | 262,0(2) |
| Ce -O22 | 254,4(2) |
| Ce -O31 | 258,4(2) |
| Ce -O32 | 256,6(2) |

4.2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$

In Abbildung 4.19 ist das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$ dem unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Es wurden dazu Kristalle aus der Lösung isoliert. Trotz des höheren Untergrunds bei kleineren 2θ -Werten können die Reflexe zugeordnet werden, so dass von einem röntgenographisch phasenreinen Produkt gesprochen werden kann.

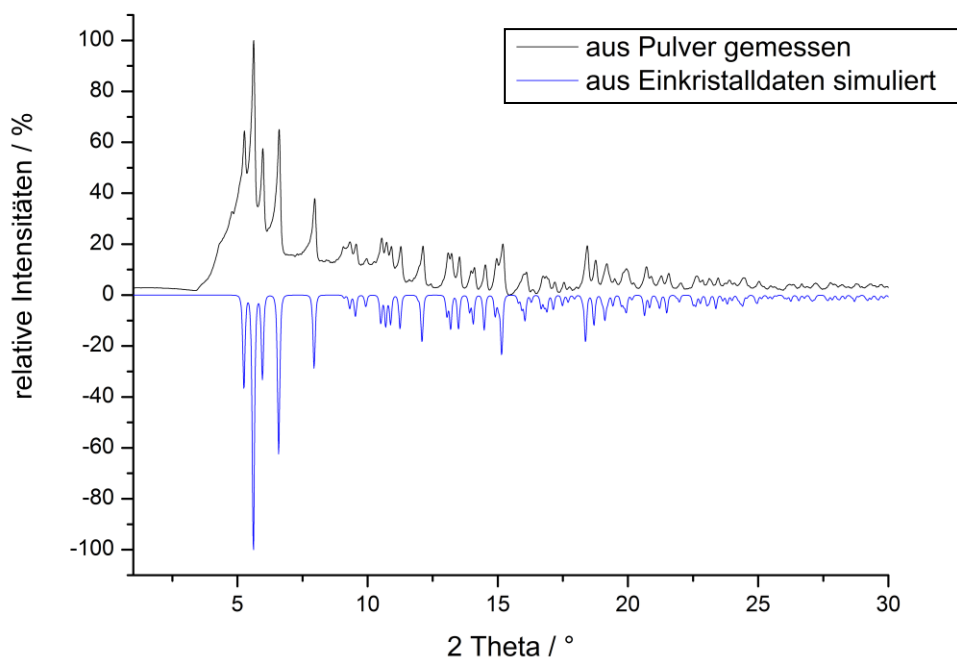


Abbildung 4.19: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

Tabelle 4.9: [La(15K5)(NO₃)₃]: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | [La(15K5)(NO ₃) ₃] | [Ce(15K5)(NO ₃) ₃] |
|---|--|--|
| Summenformel | LaC ₁₀ O ₁₄ H ₂₀ N ₃ | CeC ₁₀ O ₁₄ H ₂₀ N ₃ |
| Molmasse / g/mol | 1635,6 | 546,4 |
| a / pm | 894,44(6) | 926,52(1) |
| b / pm | 894,44(6) | 1449,3(2) |
| c / pm | 2046,55(2) | 1353,92(2) |
| Winkel α β γ / ° | $\gamma = 120$ | $\beta = 95,367$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 1417,93(2) | 1810,09(1) |
| Formeleinheiten | 1 | 4 |
| Kristallsystem | hexagonal | monoklin |
| Raumgruppe | P 3 ₁ | P 2 ₁ /c |
| Kristallform | Polyeder | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 | 293 |
| Messgerät | IPDS-I | IPDS-I |
| Messgeometrie | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi = 2^\circ$ | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 100 | 180 |
| Belichtungszeit / min | 5 | 30 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| T _{min/max} | 0,6708/0,7810 | 0,5438/ 0,7345 |
| Messbereich 2 θ /° | 3,8 – 56,3 | 1,91 – 54,78 |
| Indebereich h _{min/max} | -11/11 | -11/11 |
| k _{min/max} | -11/11 | -18/18 |
| l _{min/max} | -24/25 | -17/17 |
| F(000) | 809,9 | 1083,8 |
| Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹ | 2,336 | 2,595 |
| Dichte Dx /g/cm ³ | 1,92 | 2,0 |
| R _{int} | 0,0733 | 0,0733 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 13721 | 20553 |
| unabhängige Reflexe | 4365 | 4005 |
| beobachtete Reflexe | 2741 | 3326 |
| σ -Schranke | >2 σ (I) | >2 σ (I) |
| R ₁ (beob./alle) | 0,0363/0,0766 | 0,0228/0,0337 |
| wR ₂ (beob./alle) | 0,0569/0,0643 | 0,0456/0,05 |
| S (alle) | 0,815 | 1,06 |
| $\Delta\rho_{\min/\max}$ / 10 ⁶ e*pm ⁻³ | 0,714/-1,413 | 0,496/-0,681 |
| Anzahl Parameter | 255 | 254 |
| Wichtung a/b | 0,0174/0,000 | 0,0230/1,1508 |

4.2.4 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ wird durch Lösen von 0,025 mmol (0,109 g) Neodymnitrat, 0,025 mmol (0,096 g) Yttriumnitrat und 0,025 mol (0,055 g) 15-Krone-5 in 20 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Die Lösung wurde 1½ Stunden gerührt. Innerhalb von 12 Tagen konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Zusätzlich wurde ein Pulver-Röntgendiffraktogramm aufgenommen.

4.2.5 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P c$ (Nr. 7) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturmotiv besteht aus einem von drei chelatisierend wirkenden Nitrat-Ionen und vier Wassermolekülen zehnfach koordinierten Nd^{3+} -Ion. Da das Nd^{3+} -Ion aufgrund seines Ionendurchmessers von 260 pm zu groß für den Kronenetherhohlraum ist (170 – 220 pm) [36], bevorzugt es bei der Kristallisation aus Thf die Koordination durch Wassermoleküle. 15-Krone-5 liegt in weiterem Abstand und bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Wassermolekülen aus (second-sphere-Koordination). Dabei bilden zwei Komplexe und drei Kronenether ein über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes Doppelsandwich. Die jeweils um eine Koordinationseinheit liegenden 15-Krone-5-Moleküle bilden eine V-förmige Struktur aus. Dabei bilden die Ausgleichsebenen der Kronenether Winkel von $66,9(6)^\circ$ und $68,4(1)^\circ$. Auf diese Weise kommen die Kronenether-Sauerstoffatome den koordinierenden Wassermolekülen näher, und es bleibt mehr Platz für die größeren Nitrat-Liganden. Die Koordinationseinheiten des Doppelsandwiches sind dabei jeweils entgegengesetzt ausgerichtet. Der mittlere, verbrückende Kronenether weist eine „3-up-2-down“-Ausrichtung der Sauerstoffatome auf.

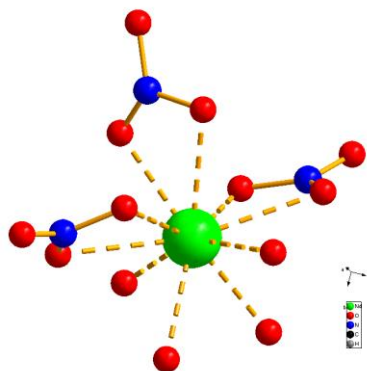


Abbildung 4.20: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Koordination des Nd^{3+} -Ions durch drei Nitrat-Ionen und vier Wassermoleküle.

Die Bindungslängen der Nitratsauerstoffatome zum Nd^{3+} -Ion liegen im Bereich von 248,3(2) pm bis 269,5(2) pm. Die H_2O - Nd^{3+} -Abstände liegen zwischen 240,3(2) pm und 254,7(2) pm. Kristallwasser füllt die Packungslücken auf und liegt in assoziativem Abstand zu den koordinierenden Wassermolekülen (270 pm und 293 pm).

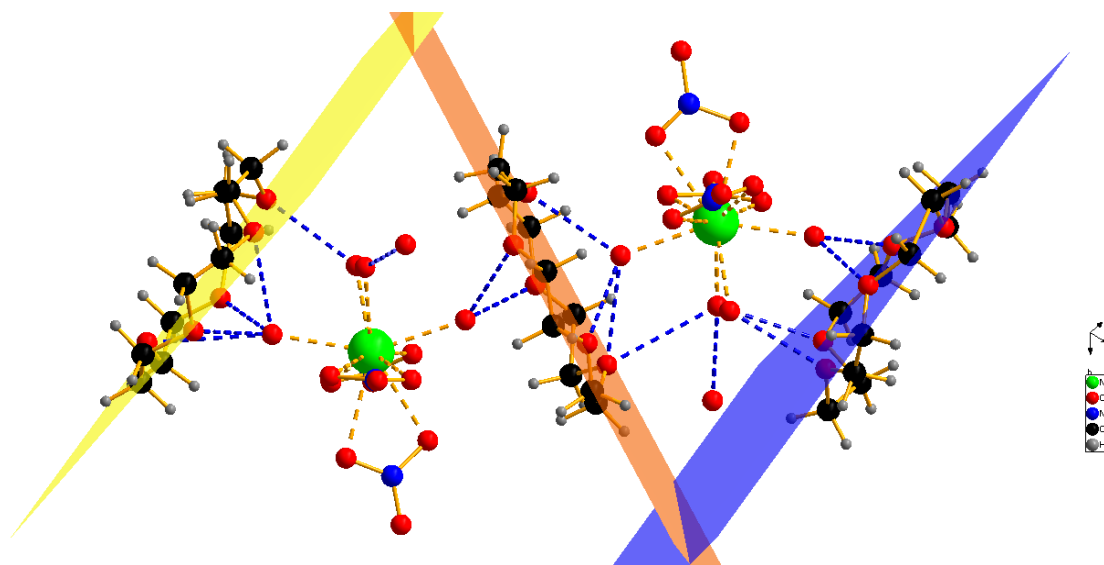


Abbildung 4.21: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Koordinationseinheit des Nd^{3+} -Ions und die umgebenden Kronenether, die über Wasserstoffbrückenbindungen ein Doppelsandwich bilden. Die Ausgleichsebenen der Sauerstoffatome sind angegeben.

Die Doppelsandwich liegen in Richtung der Winkelhalbierenden in der a/c -Ebene hintereinander. Dabei erfolgt eine regelmäßige Abfolge der Ausrichtung der Koordinationseinheiten, da die Doppelsandwich jeweils gleich ausgerichtet sind. Die Ausgleichsebenen der

aufeinanderfolgenden Kronenether der Doppelsandwiche sind dabei jeweils parallel ausgerichtet und liegen in einem Abstand von 283(1) pm (H6B-H24A).

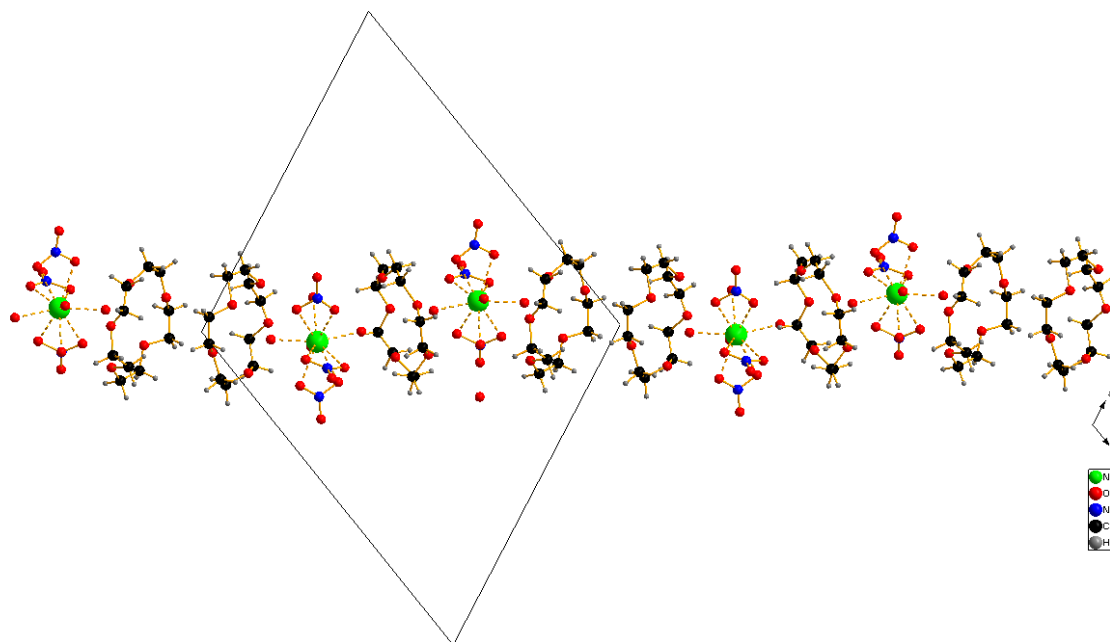


Abbildung 4.22: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Hintereinanderliegende Doppelsandwiche in Richtung der Winkelhalbierenden der a/c -Ebene. Die Ausrichtung der Koordinationseinheiten wechselt dabei ab, was an der Neigung der Kronenether liegt. Auf diese Weise werden die Nitrat-Liganden weniger sterisch gehindert und die Wasserstoffbrückenbindungen können optimiert ausgebildet werden.

In Richtung [010] liegen die Reihen aus Doppelsandwichen deckungsgleich nebeneinander. Dabei treten zwischen den Kronenethern der nebeneinander liegenden Doppelsandwichreihen H-H-Abstände von 196 pm auf. Außerdem liegt jeweils ein koordinierendes Nitrat-Ion jeder Koordinationseinheit einer Reihe in assoziativem Abstand zu einem koordinierenden Wassermolekül der nächsten Schicht. Die Abstände liegen im Bereich schwacher Wasserstoffbrückenbindungen (O-O-Abstände: 298(1) pm und 285(1) pm), wodurch die einzelnen Reihen verknüpft werden (siehe Abbildung 4.23).

Die Reihen liegen in der a/c -Ebene nebeneinander, wobei die nebeneinanderliegenden Reihen jeweils antiparallel ausgerichtet sind; jede zweite Reihe in Richtung [100] ist wieder deckungsgleich. Dabei liegen die kürzesten H-H-Abstände im Bereich von 277 pm, während zwischen Nitrat-Sauerstoffatomen und Kronenether-Wasserstoffatomen auch Abstände im Bereich von 262 pm auftreten. Auch in Richtung [001] liegt jede zweite Reihe wieder deckungsgleich (vgl. Abbildung 4.24).

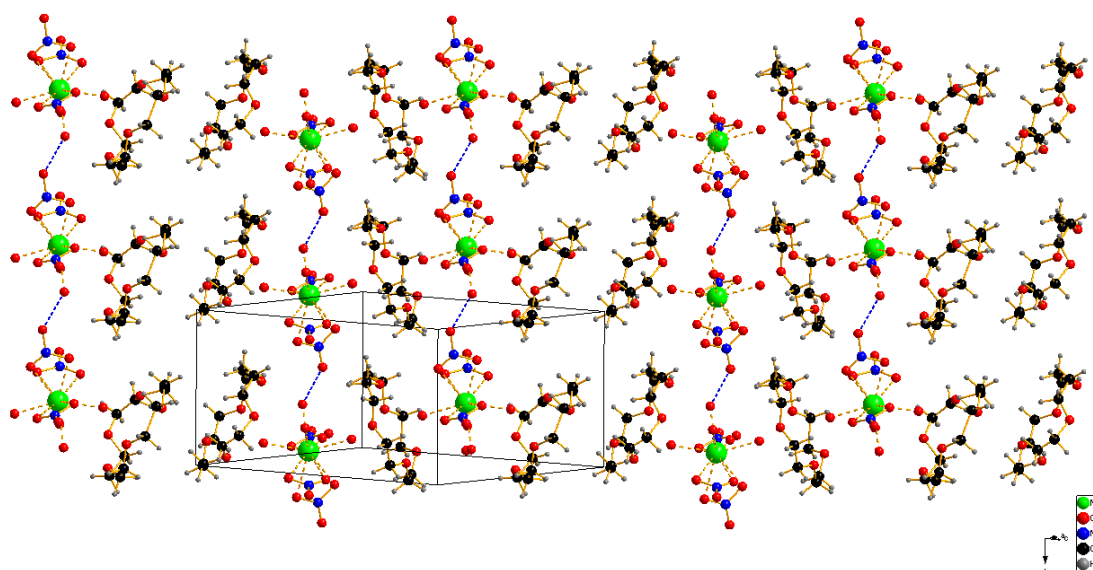


Abbildung 4.23: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Reihen aus Doppelsandwichen in Richtung der Winkelhalbierenden, die in Richtung $[010]$ deckungsgleich hintereinander liegen und Schichten bilden. Dabei sind nur die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Reihen gezeigt.

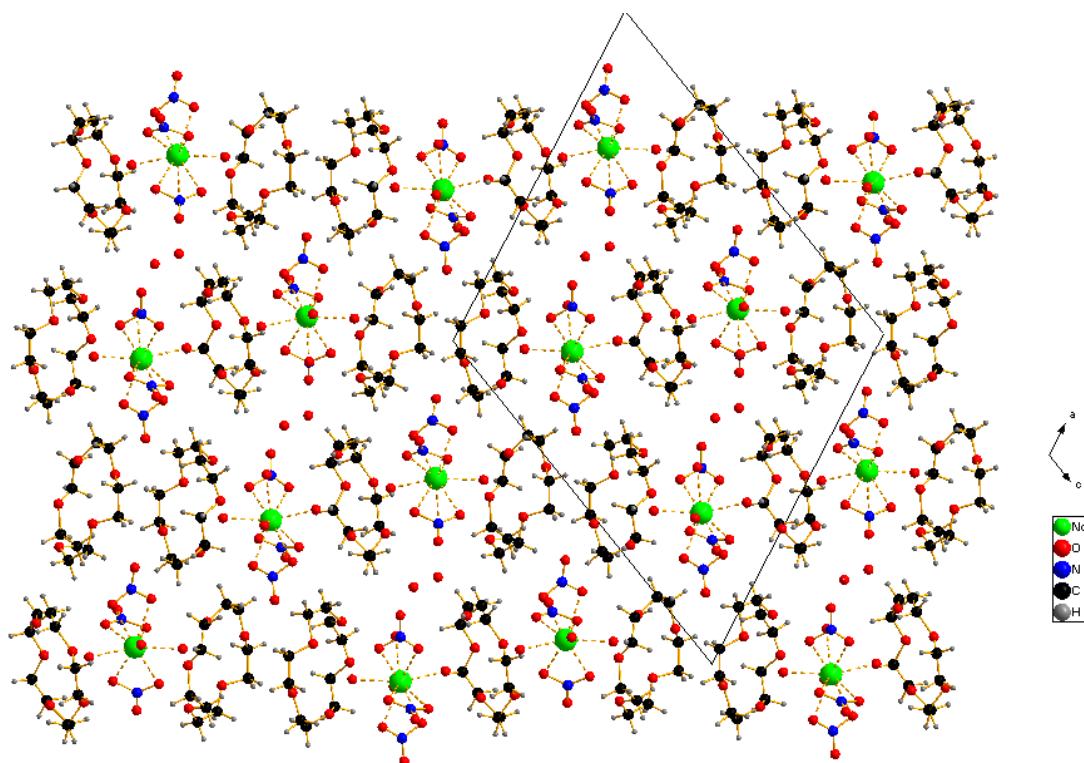


Abbildung 4.24: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Doppelsandwichreihen in der a/c-Ebene mit Blick in Richtung $[010]$. Die aufeinanderfolgenden Reihen verlaufen jeweils antiparallel. In Richtung $[100]$ ist jede zweite Lage wieder deckungsgleich, während in Richtung $[001]$ die Lagen insgesamt deckungsgleich sind.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

| Ausgewählte Bindung Nd- H_2O | | Bindungslängen /pm |
|--|------|---------------------|
| Nd1-O005 | | 244,1(2) |
| Nd1-O008 | | 241,0(2) |
| Nd1-O018 | | 251,4(2) |
| Nd1-O019 | | 250,9(1) |
| Nd2-O021 | | 252,3(2) |
| Nd2-O027 | | 254,7(1) |
| Nd2-O011 | | 240,3(2) |
| Nd2-O012 | | 244,0(1) |
| Ausgewählte Bindung Nd - NO_3 | | |
| Nd1-O41 | | 255,2(3) |
| Nd1-O013 | | 249,2(3) |
| Nd1-O40 | | 264,8(2) |
| Nd1-O009 | | 257,2(3) |
| Nd1-O004 | | 269,5(2) |
| Nd2- O003 | | 258,8(1) |
| Nd2-O11 | | 266,9(2) |
| Nd2-O014 | | 248,9(1) |
| Nd2-O032 | | 253,0(2) |
| Nd2-O31 | | 248,3(2) |
| Nd2-O34 | | 257,2(3) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen | | 15-Krone-5-Liganden |
| O012- | O934 | 281,2(1) |
| O012- | O042 | 320,0(2) |
| O012- | O34 | 283,4(3) |
| O012- | O345 | 308,4(2) |
| O021- | O022 | 277,4(3) |
| O027- | O98 | 270,4(4) |
| O011- | O834 | 303,9(2) |
| O011- | O844 | 278,2(2) |
| O005- | O117 | 280,3(2) |
| O005- | O112 | 270,8(2) |
| O005- | O043 | 290,8(2) |
| O018- | O043 | 305,1(2) |
| O008- | O028 | 280,4(3) |
| O008- | O842 | 275,2(2) |
| O018- | O029 | 275,7(2) |
| O019- | O384 | 277,1(3) |
| O018- | O99 | 293,8(7) |

4.2.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

In Abbildung 4.25 ist das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ dem unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Es ist klar ersichtlich, dass kein röntgenographisch phasenreines Produkt erhalten wurde, da die Reflexe nicht übereinstimmen. Möglicherweise liegt die Ursache darin, dass die Kristalle außerhalb der Mutterlösung schnell verwittern. Zudem kann auch reiner Kronenether auskristallisiert sein.

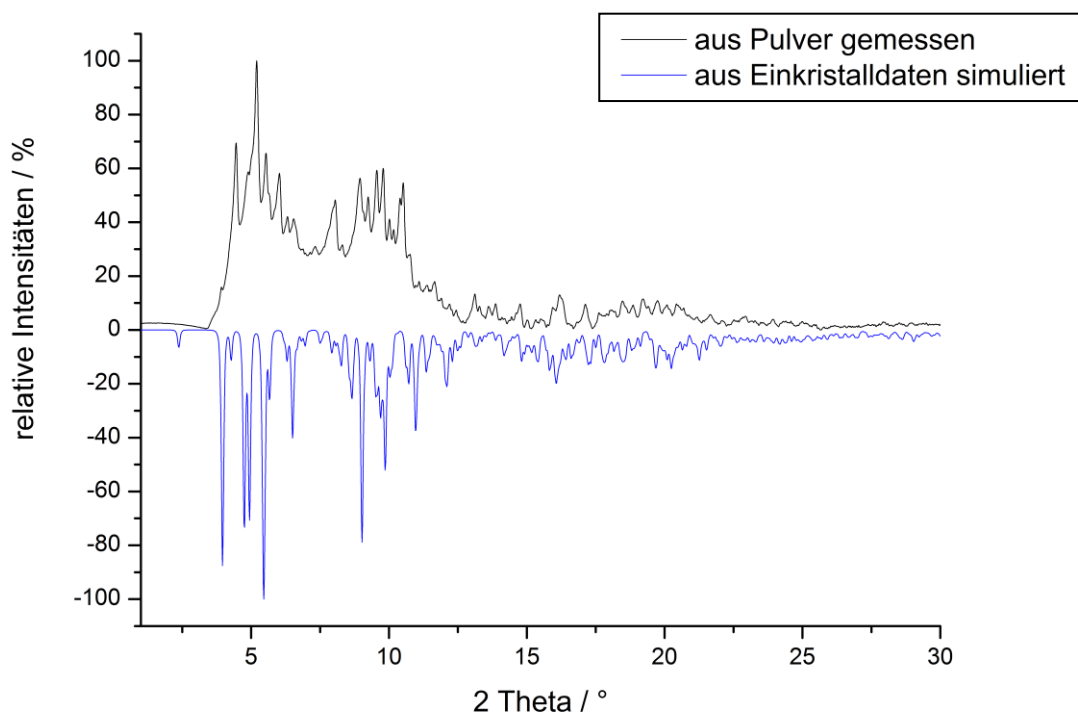
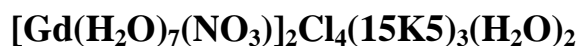


Abbildung 4.25: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

Tabelle 4.11: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ |
|--|---|
| Summenformel | $\text{Nd}_2\text{N}_6\text{O}_{43}\text{H}_{80}\text{C}_{30}$ |
| Molmasse / g/mol | 1481,45 |
| a / pm | 1871,3(2) |
| b / pm | 830,09(7) |
| c / pm | 2079,4(3) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 113,87(2)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 2953,7(6) |
| Formeleinheiten | 2 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P c$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-I |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ$, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 100 |
| Belichtungszeit / min | 5 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,6467/ 0,8485 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 5,0 – 56,4 |
| Indebereich $h_{\text{min/max}}$ | -24/24 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -9/9 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -27/26 |
| F(000) | 1491,7 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 1,848 |
| Dichte $D_x / \text{g/cm}^3$ | 1,67 |
| R_{int} | 0,0488 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 20459 |
| unabhängige Reflexe | 9059 |
| beobachtete Reflexe | 5637 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,037/0,07 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,093 |
| S (alle) | 0,763 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 0,562/ -0,390 |
| Anzahl Parameter | 676 |
| Wichtung a/b | 0,0550/0,000 |

4.2.7 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von



$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ wird durch das Lösen von 0,1 mmol (0,022g) Gadoliniumchlorid und 0,3 mmol (0,051 g) Silbernitrat in 20 ml Ethanol und Zugabe von 0,25 mmol in 10 ml Ethanol gelöster 15-Krone-5 dargestellt. Der entstehende Silberchlorid-Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung nach einer Woche erneut durch Filtrieren von Silberchlorid-Rückständen befreit. Anschließend wurde die Lösung drei Wochen im Kühlschrank aufbewahrt. Auf diesem Weg konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

4.2.8 Beschreibung der Kristallstruktur von



$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 4.13 entnommen werden.

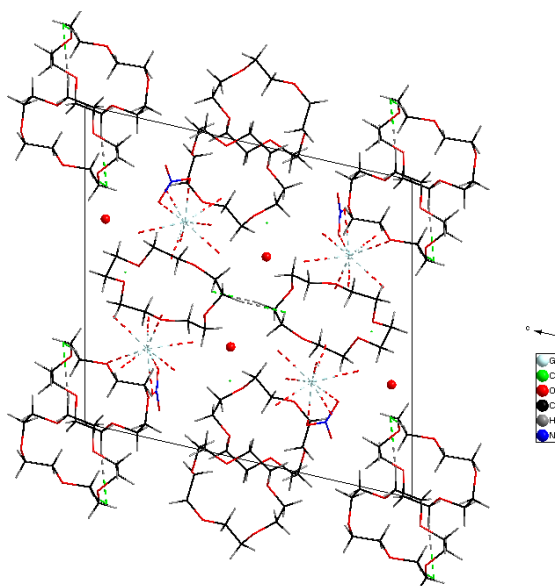


Abbildung 4.26: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle in Richtung $[100]$.

Das Gadolinium(III)-Ion wird von sieben Wassermolekülen und einem zweifach chelatisierenden Nitrat-Anion koordiniert, woraus sich eine neunfache Koordination ergibt. Der Koordinationspolyeder des Gadolinium(III)-Ions wird von zwei 15-Krone-5 umschlossen, wobei das nächste Sauerstoffatom eines Kronenethers 437,4(5) pm vom Gd^{3+} -Ion entfernt liegt, demnach also nicht koordiniert. Die übrigen Ethersauerstoffatome liegen in Abständen von 459,8(5) pm – 554,9(5) pm. Allerdings weisen die Abstände der Sauerstoffatome der koordinierenden Wassermoleküle zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers mit Längen von 275,5(2) pm bis 281,8(5) pm auf Wasserstoffbrückenbindungen hin.

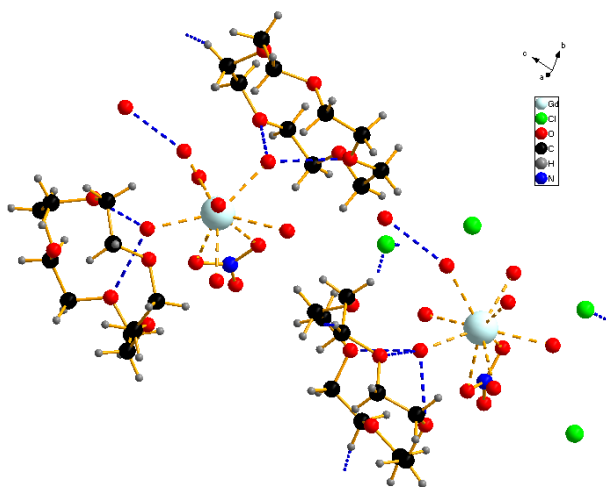


Abbildung 4.27: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Asymmetrische Einheit mit den zwischen den koordinierenden Wassermolekülen und den Kronenethern ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen. Insgesamt dienen vier Chlorid-Ionen und zwei koordinierende Nitrat-Ionen als Gegenionen.

Die Chlorid-Ionen liegen mit Abständen von 470 – 520 pm nur als Gegenionen vor und besetzen Packungslücken in der Struktur. Allerdings liegen sie in assoziativen Abständen zu Wasserstoffatomen der Kronenether (Abstände um 280 pm; s. u.). Die eingelagerten Kristallwassermoleküle liegen mit Abständen um 466 pm außerhalb einer koordinativen Reichweite, bilden aber auch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Chlorid-Ionen und koordinierenden Wassermolekülen aus. Es treten O-Cl-Abstände von 273,5(2) pm – 287,6(2) pm auf.

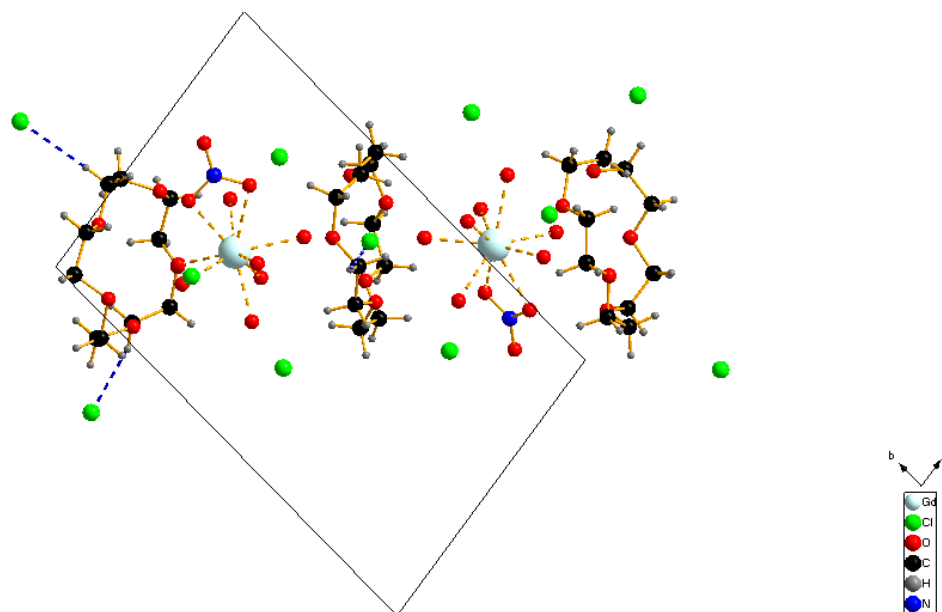


Abbildung 4.28: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Grundlegendes Strukturmotiv, ein Doppelsandwich aus zwei Koordinationseinheiten, drei über Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Kronenethern und den Chlorid-Ionen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt.

Die von 15-Krone-5 eingefassten Koordinationspolyeder des Gadolinium(III) bilden mit diesen einen „Tripledecker“ mit der Abfolge 15-Krone-5, Koordinationspolyeder, 15-Krone-5, Koordinationspolyeder, 15-Krone-5. Die Koordinationspolyeder sind entsprechend des Inversionszentrums entgegengesetzt ausgerichtet. Die Sauerstoffatome der äußeren Kronenether, die Wasserstoffbrückenbindungen zu koordinierenden Wassermolekülen ausbilden, sind aus der eigentlichen Ausgleichsebene von 15-Krone-5 zum jeweiligen Koordinationspolyeder leicht herausgedreht. Beim mittleren 15-Krone-5-Molekül liegt die typische „2-up-3-down“-Ausrichtung vor.

Die Dreieinheiten liegen hintereinander, wobei der erste und letzte Kronenether von zwei Dreieinheiten jeweils über Chlorid-Ionen assoziiert ist. Die Abstände sprechen zumindest für eine schwache Wechselwirkung. In den Ketten liegen zwei aufeinander folgende Dreieinheiten jeweils in entgegengesetzter Ausrichtung (Gd1/Gd2-Gd2/Gd1) bzw. invertiert vor. Diese Ketten liegen in Richtung $[100]$ deckungsgleich nebeneinander und sind in der Aufsicht entsprechend der Zellgeometrie leicht gegeneinander verschoben (vgl. Abbildung 4.29)

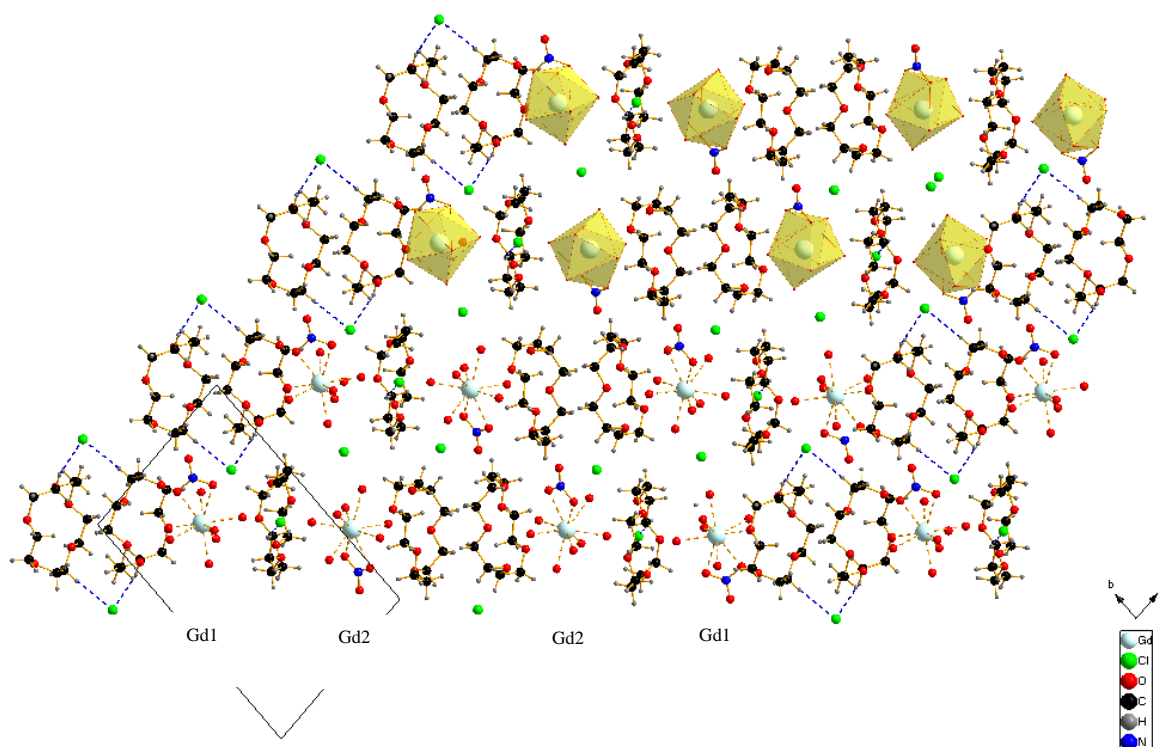


Abbildung 4.29: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: „Ketten“ aus Tripledeckern. Sie liegen in Richtung [100] deckungsgleich nebeneinander. Anhand der dargestellten Koordinationspolyeder kann die invertierte Ausrichtung der Koordinationspolyeder leicht nachvollzogen werden. Die postulierte Verbrückung der Doppelsandwiche über Chlorid-Ionen, die sehr schwache, assoziative Bindungen zu den Kronenetherwasserstoffatomen ausbilden, ist angedeutet. Die übrigen Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht dargestellt.

In Richtung [001] bilden die nebeneinander liegenden Ketten eine dichteste Packung, so dass sich die Stapelfolge ABA ergibt (vgl. Abbildung 4.30). Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Chlorid-Ionen und Kristallwasser stabilisieren die so gebildeten Schichten.

Aufgrund der Packung und der höheren Koordinationszahl koordinieren vor allem Wassermoleküle an Gadolinium(III), das eine hohe Oxophilie und Hydratationsenthalpie aufweist. Gd^{3+} würde aufgrund seines Ionendurchmessers von 214 pm eigentlich gut in den Kronenetherhohlraum von 15-Krone-5 passen (170-220pm).

Im Vergleich zu einem ähnlichen Ansatz mit Lanthannitrat treten deutliche Unterschiede auf. Bei $[\text{Ag}_2(\text{B}15\text{K}5)_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ koordinieren fünf Nitrat-Ionen und ein Wassermolekül an das La^{3+} -Ion (vgl. Kapitel 5.2.7), während in $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ die vorhandenen Cl^- die Gegenionen bilden und nicht direkt koordinieren.

Allerdings treten in der Lanthan-Struktur auch Silber-Ionen auf die im Kronenether-hohlraum liegen. In $[\text{La}(\text{15K5})(\text{NO}_3)_3]$ (vgl. Kapitel 4.2.2) wird La^{3+} durch 15-Krone-5 und drei Nitrat-Ionen koordiniert, während Gd^{3+} in $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ nur von einem Nitrat-Ion koordiniert wird.

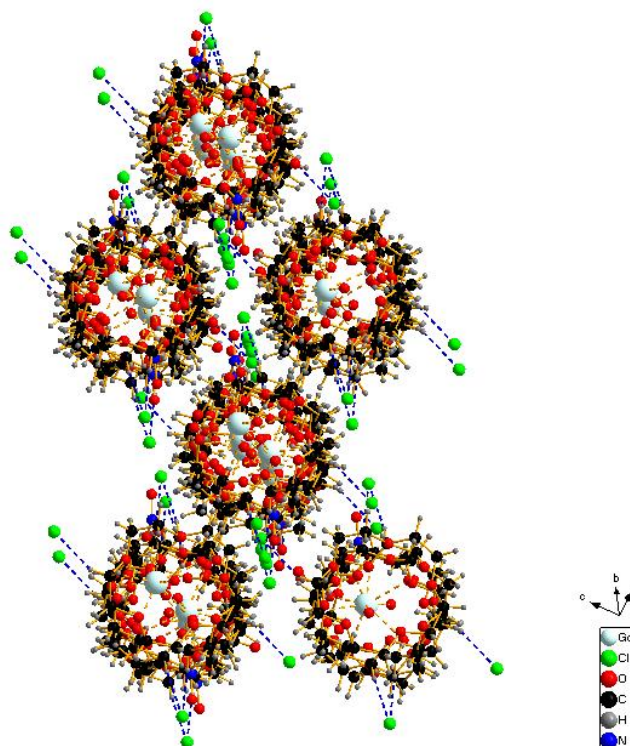


Abbildung 4.30: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Aufsicht auf die Ketten in Richtung der Diagonalen und die resultierende Packung der Ketten in der Struktur.

Tabelle 4.12: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

| Ausgewählte Bindung Gd- H_2O und Gd-NO_3 | | Bindungslängen /pm |
|---|------|--------------------|
| Gd01- | O105 | 236,3(2) |
| Gd01- | O103 | 246,4(1) |
| Gd01- | O102 | 239,5(3) |
| Gd01- | O101 | 244,0(1) |
| Gd01- | O106 | 248,6(6) |
| Gd01- | O107 | 243,6(1) |
| Gd01- | O104 | 242,1(3) |
| Gd01- | O111 | 249,6(2) |
| Gd01- | O112 | 258,3(2) |
| Gd02- | O221 | 245,9(1) |
| Gd02- | O222 | 255,3(3) |
| Gd02- | O206 | 241,5(1) |
| Gd02- | O201 | 242,7(5) |
| Gd02- | O207 | 247,1(4) |
| Gd02- | O204 | 239,0(2) |
| Gd02- | O203 | 241,9(4) |
| Gd02- | O205 | 250,8(1) |
| Gd02- | O202 | 241,8(6) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen | | |
| H_2O – 15-Krone-5 | | |
| O204- | O22 | 281,8(2) |
| O204- | O25 | 284,7(1) |
| O206- | O15 | 284,8(2) |
| O206- | O12 | 275,7(2) |
| O103- | O992 | 272,7(1) |
| O105- | O4 | 286,4(3) |
| O105- | O1 | 308,9(1) |
| O105- | O3 | 297,0(1) |
| O201- | O991 | 269,2(2) |

Tabelle 4.13: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ |
|--|--|
| Summenformel | $\text{Gd}_2\text{H}_{92}\text{O}_{37}\text{N}_2\text{C}_{30}\text{Cl}_4$ |
| Molmasse / g/mol | 1528,23 |
| a / pm | 1085,44(2) |
| b / pm | 1702,5(2) |
| c / pm | 1779,0(2) |
| Winkel α β γ / ° | $\alpha = 75,74(1)$ $\beta = 81,3(1)$ $\gamma = 78,957(1)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 3108,4(7) |
| Formeleinheiten | 5 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P \bar{1}$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ$, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 20 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,5429/0,7878 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich $h_{\text{min/max}}$ | -13/13 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -21/21 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -22/22 |
| F(000) | 1854,7 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 3,616 |
| Dichte $D_x/\text{g/cm}^3$ | 2,03 |
| R_{int} | 0,055 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 48832 |
| unabhängige Reflexe | 13764 |
| beobachtete Reflexe | 8005 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(\text{I})$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,0373/ 0,085 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,083 |
| S (alle) | 0,867 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 0,814/-1,635 |
| Anzahl Parameter | 677 |
| Wichtung a/b | 0,0391/0,0000 |

4.3 Verbindungen von Seltenerdperchloraten mit Kronenethern

4.3.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$

$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$ wird durch Lösen von 0,25 mmol (0,142 g) Dysprosiumperchlorat-hexahydrat in 20 ml Tetrahydrofuran und Zugabe von 0,25 mmol (0,065 g) in 10 ml Tetrahydrofuran gelöster 18-Krone-6 dargestellt. Die Lösung wurde anschließend 2 Stunden gerührt und dann im Kühlschrank aufbewahrt. Auf diesem Weg konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

4.3.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$

$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 4.15 entnommen werden.

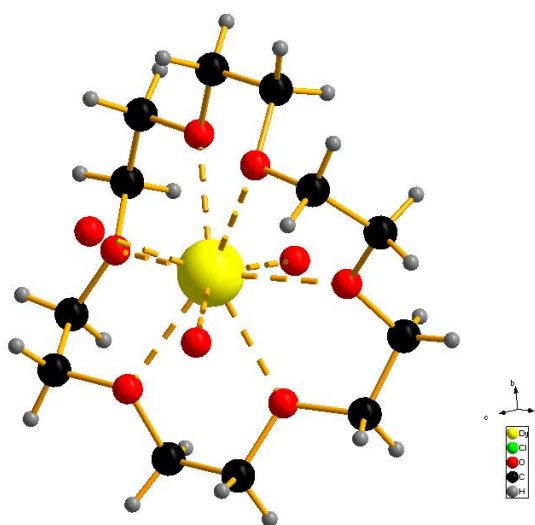


Abbildung 4.32: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$: Koordinationssphäre des Dy^{3+} -Ions aus 18-Krone-6 und drei Wassermolekülen.

Das Dysprosium-Ion wird von drei Wassermolekülen und einem 18-Krone-6-Molekül koordiniert. Dabei sitzt das Dy^{3+} -Ion, das mit einem Durchmesser von 244,6 pm bei einer Koordinationszahl von 9 eigentlich etwas zu klein für den Hohlraum von 18-Krone-6 (260 – 320 pm) ist, in der Kavität des Kronenethers. Dies wird durch die wannenförmige Verzerrung des Kronenethers erreicht, so dass die Abstände der Kronenether-Sauerstoffatome zum Dysprosium-Ion zwischen 247,3(9) pm und 251,4(8) pm liegen. Die koordinierenden Wassermoleküle liegen in Abständen von 233,3(8) pm bis 237,2(7) pm.

Die koordinierenden Wassermoleküle liegen in assoziativem Abstand zu einem zweiten 18-Krone-6-Molekül, in dessen Hohlraum kein Dy^{3+} -Ion liegt. Die Abstände der Sauerstoffatome des zweiten Kronenethers zu den koordinierenden Wassermolekülen liegen zwischen 287,1(2) pm und 330,3(1) pm. Der zweite Kronenether bildet zu beiden Seiten Wasserstoffbrückenbindungen aus (zu den koordinierenden Wassermolekülen auf der einen Seite und einem nicht koordinierenden Wassermolekül auf der anderen Seite). Die Abstände des zweiten 18-Krone-6 zum nicht koordinierenden Wassermolekül betragen 279,4(1) pm und 309,7(1) pm. Dieses nicht koordinierende Wassermolekül wiederum liegt in assoziativem Abstand von 260,46(1) pm zu einem Wassermolekül, das ein anderes Dysprosium-Ion koordiniert. Auf diese Weise werden durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Ketten in Richtung [001] gebildet (siehe Abbildung 4.33).

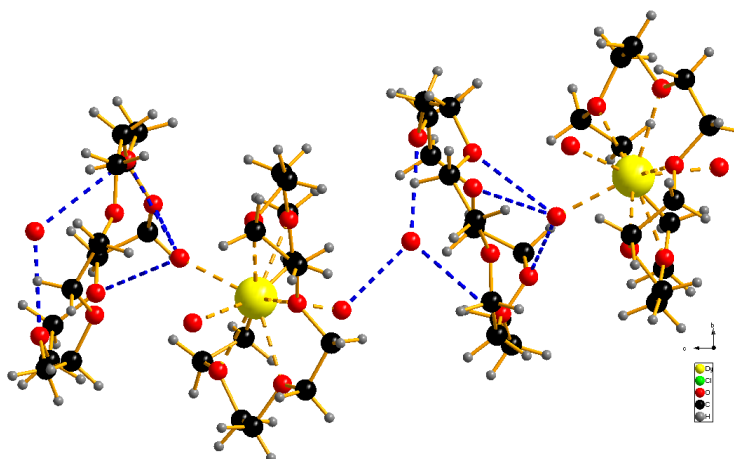


Abbildung 4.33: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 18\text{K6}][(\text{H}_2\text{O})18\text{K6}](\text{ClO}_4)_3$: Die Komplexe stehen über Wasserstoffbrückenbindungen mit einem weiteren, nicht koordinierenden 18-Krone-6 in Verbindung. Diese Krone ist über ein nicht koordinierendes Wassermolekül mit dem nächsten Koordinationspolyeder verknüpft.

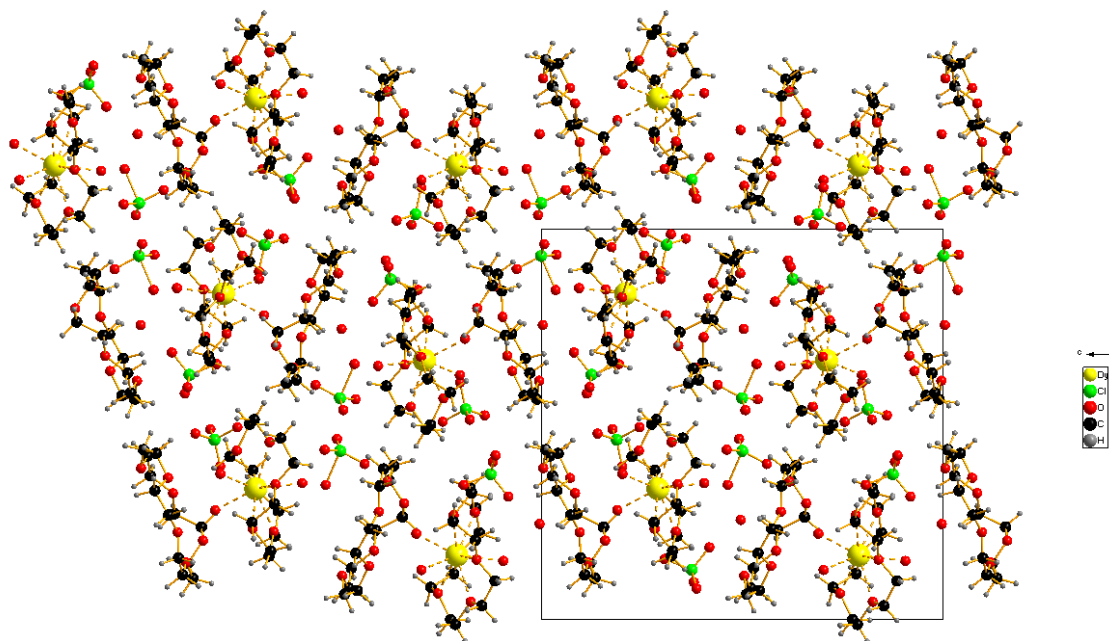


Abbildung 4.34: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 18\text{K}6][(\text{H}_2\text{O})18\text{K}6](\text{ClO}_4)_3$: Gewellte Ketten in Richtung [001]; Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht dargestellt. Die in Richtung [010] folgenden Ketten laufen antiparallel, wodurch eine dichtere Packung erreicht wird.

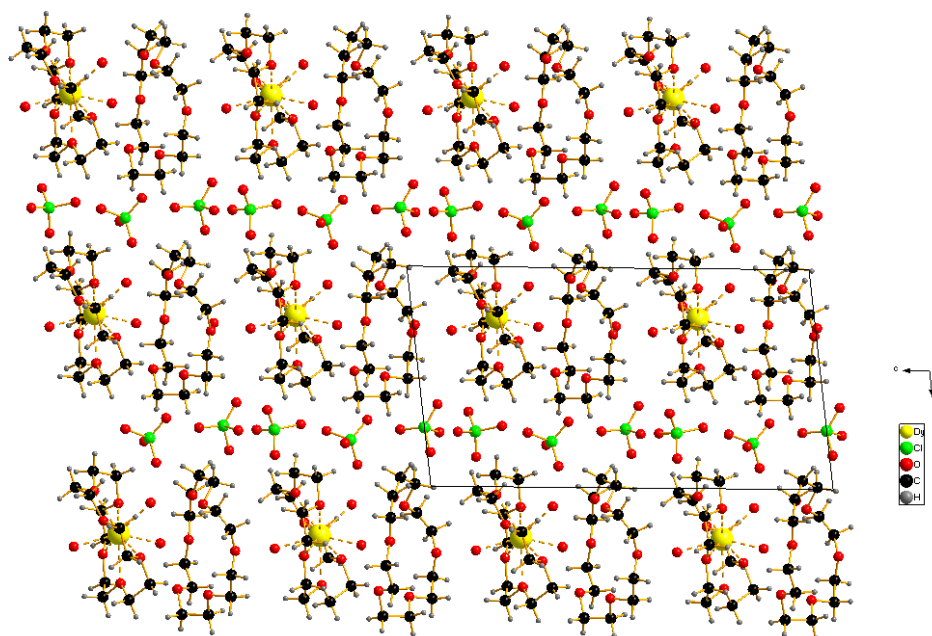


Abbildung 4.35: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 18\text{K}6][(\text{H}_2\text{O})18\text{K}6](\text{ClO}_4)_3$: Aufsicht auf eine Schicht in der a/c-Ebene. Gezeigt sind die ausgebildeten Ketten, wobei die nächste Schicht in Richtung [010] nicht gezeigt wird. In Richtung [100] liegen die Ketten parallel nebeneinander. Die Lücken zwischen den Ketten werden durch Perchlorat-Ionen besetzt.

Die Koordinationseinheiten werden auf diese Weise durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft und bilden wellenförmige Ketten in Richtung [001], in denen sich mit Dysprosium-Ionen besetzte 18-Krone-6- und unbesetzte 18-Krone-6-Moleküle abwechseln. In Richtung [100] liegen diese Ketten deckungsgleich in einem Abstand von ca. 300 pm isoliert nebeneinander und bilden Schichten in der a/c-Ebene.

Die Schichten sind in Richtung [010] gestapelt, so dass sich die Schichtfolge ABA ergibt. Die Ketten der unterschiedlichen Schichten liegen entsprechend der zweizähligen Schraubenachse jeweils über den Lücken der Ketten der vorherigen Schicht, so dass eine möglichst dichte Packung erreicht wird. Außerdem laufen die Ketten der unterschiedlichen Schichten antiparallel. Die Freiräume zwischen den Ketten werden durch die Perchlorat-Ionen besetzt. Die kürzesten Perchlorat-Kronenether-Abstände liegen bei 360 pm. Es treten CH(8B)-O(22)-Abstände von 274,8(2) pm auf, was für schwache Wechselwirkungen spricht. Zum Dy^{3+} -Ion liegen die Abstände der Perchlorat-Ionen bei über 600 pm.

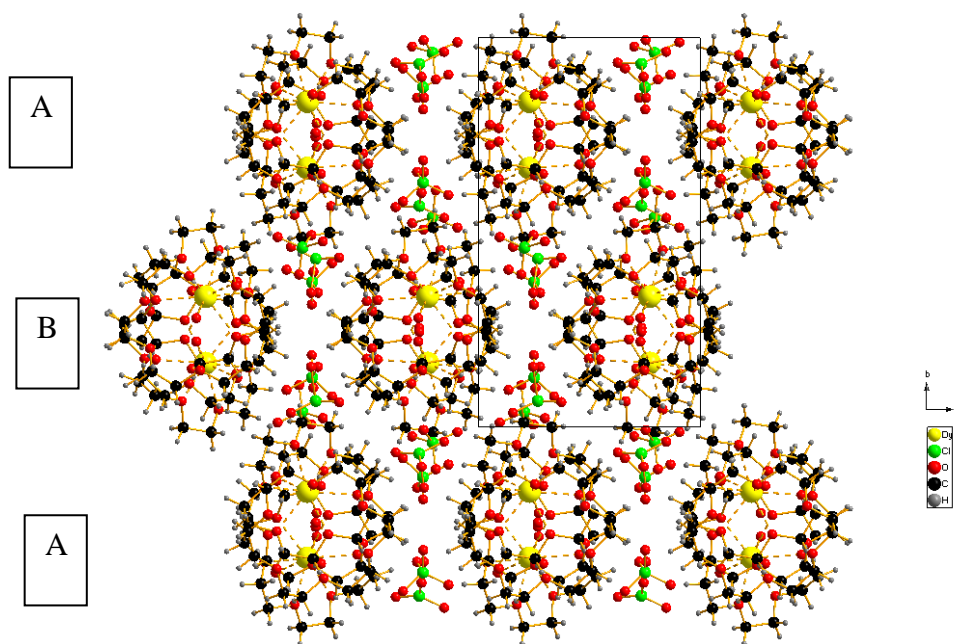


Abbildung 4.36: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_318\text{K6}][(\text{H}_2\text{O})18\text{K6}](\text{ClO}_4)_3$: Schichten in der a/c-Ebene mit der Schichtfolge AB. Die Hohlräume sind mit Perchlorat-Ionen besetzt.

Tabelle 4.14: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$.

| Ausgewählte Bindung Dy-H ₂ O | Bindungslängen /pm |
|--|--------------------|
| Dy01- O006 | 233,3(7) |
| Dy01- O007 | 237,2(7) |
| Dy01- O014 | 234,5(8) |
| Ausgewählte Bindung Dy-18-Krone-6 | |
| Dy01- O4 | 248,0(8) |
| Dy01- O1 | 245,7(9) |
| Dy01- O6 | 249,5(9) |
| Dy01- O5 | 248,1(8) |
| Dy01- O3 | 247,4(9) |
| Dy01- O2 | 251,5(8) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen H₂O-18-Krone-6 und H₂O-H₂O | |
| O206- O007 | 287,1(2) |
| O201- O007 | 359,9(1) |
| O203- O007 | 330,3(2) |
| O203- O006 | 261,7(2) |
| O21- O202 | 279,3(2) |
| O21- O205 | 309,7(2) |
| O21- O014 | 260,5(1) |

Tabelle 4.15: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3 18\text{K6}][(\text{H}_2\text{O})18\text{K6}](\text{ClO}_4)_3$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3 18\text{K6}][(\text{H}_2\text{O})18\text{K6}](\text{ClO}_4)_3$ |
|--|--|
| Summenformel | $\text{DyC}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_{28}\text{Cl}_3$ |
| Molmasse / g/mol | 1061 |
| a / pm | 1103,67(1) |
| b / pm | 1931,19(2) |
| c / pm | 1998,2(2) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 96,784(9)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 4229,18(8) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P 2_1/c$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 36 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,6213/ 0,8221 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 1,91 – 54,78 |
| Indebereich $h_{\text{min/max}}$ | -11/13 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -22/22 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -23/23 |
| $F(000)$ | 2498,6 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 3,504 |
| Dichte $D_x/\text{g/cm}^3$ | 1,99 |
| R_{int} | 0,18 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 51239 |
| unabhängige Reflexe | 7447 |
| beobachtete Reflexe | 3424 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,06/ 0,1483 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,1224/0,1489 |
| S (alle) | 0,858 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 1,395/-0,978 |
| Anzahl Parameter | 494 |
| Wichtung a/b | 0,0621/0,000 |

4.3.3 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von

$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ und $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$

Bei der Herstellung von $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ und $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$ wurden jeweils 0,035 g (0,25 mmol) Yttriumhydroxid und 0,0565 g (0,25 mmol) Lutetiumhydroxid mit Perchlorsäure versetzt (ca. 0,5 mmol). Die Ansätze wurden anschließend mit 20 ml Ethanol aufgefüllt, bevor einmal eine Lösung aus 20 ml Ethanol und 0,5 mmol Benzo-15-Krone-5 und einmal eine Lösung aus 20 ml Ethanol und 0,5 mmol 18-Krone-6 hinzugegeben wurde. Innerhalb von 8 Tagen konnten durch isothermes Verdampfen für Einkristallstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Da bei $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ die Ausbeute gering und das Produkt stark hygroskopisch war, konnte keine ausreichende Menge für die weitere Analyse gewonnen werden. $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$ wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

4.3.4 Beschreibung der Kristallstruktur von

$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$

$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Lu^{3+} -Ion wird dabei von acht Wassermolekülen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Die Kronenether umlagern den Koordinationspolyeder V-förmig. Die Ausgleichsebenen der Kronenether bilden dabei einen Winkel von $62,61(2)^\circ$, wobei die Benzolsubstituenten jeweils voneinander weg gerichtet sind. Es treten Abstände von 280 pm der Wasserstoffatome von C5 des einen umlagernden Kronenethers zum Benzolring des anderen Kronenethers auf.

Die Sauerstoffatome der Kronenether, die nicht an die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atome des Benzol-Substituenten gebunden sind (O2/O4 und O7/O9), sind jeweils aus der eigentlichen Ausgleichsebene von Benzo-15-Krone-5 herausgedreht, wodurch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Wassermolekülen erleichtert wird, die die Verzerrung des Koordinationspolyeders bewirken. Die O(Wasser)-O(B15K5)-Abstände liegen zwischen 279,8(8) pm und 365,7(1) pm. Gleiches gilt für die auf der anderen Seite des Koordinationspolyeders liegenden Sauerstoffatome der Perchlorat-Ionen. Die O(ClO_4^-)-O(Wasser)-Abstände liegen im Bereich von 292(1) pm. Kristall-

wasser füllt die Packungslücken auf und bildet ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen aus (264(3) pm).

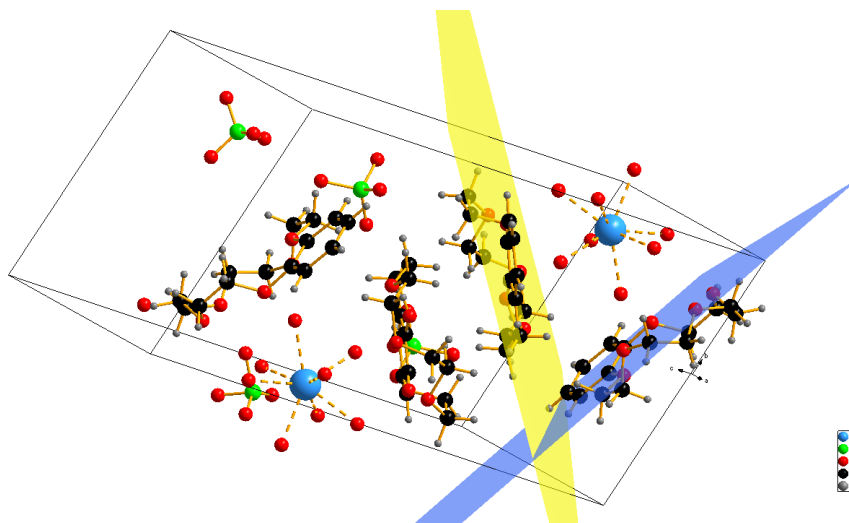


Abbildung 4.37: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: Perspektivische Ansicht der V-förmigen Koordinationseinheiten. Die Wasserstoffbrückenbindungen der Gegenionen und von Benzo-15-Krone-5 mit den koordinierenden Wassermolekülen sind nicht dargestellt.

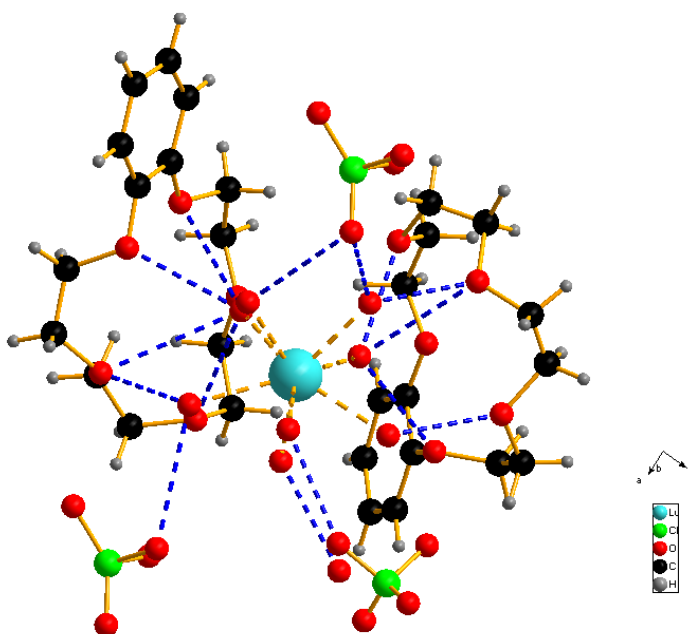


Abbildung 4.38: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: Koordinationseinheit mit den durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Benzo-15-Krone-5-Molekülen und Perchlorat-Ionen.

Das Strukturmotiv aus zwei Kronenethern und dem Koordinationspolyeder liegt in Richtung [001] hintereinander, wobei – entsprechend des Inversionszentrums – die Ausrichtungen der Benzo-15-Krone-5 alternieren, so dass die Ausgleichsebenen der benachbarten Benzo-15-Krone-5-Moleküle jeweils parallel liegen. Dabei liegt der Benzolring jeweils über dem Hohlraum des nächsten Kronenethers. Der Abstand der Kronenether liegt bei ca. 330 pm. In Richtung [100] liegen die Strukturmotive in Abständen von über 320 pm deckungsgleich nebeneinander.

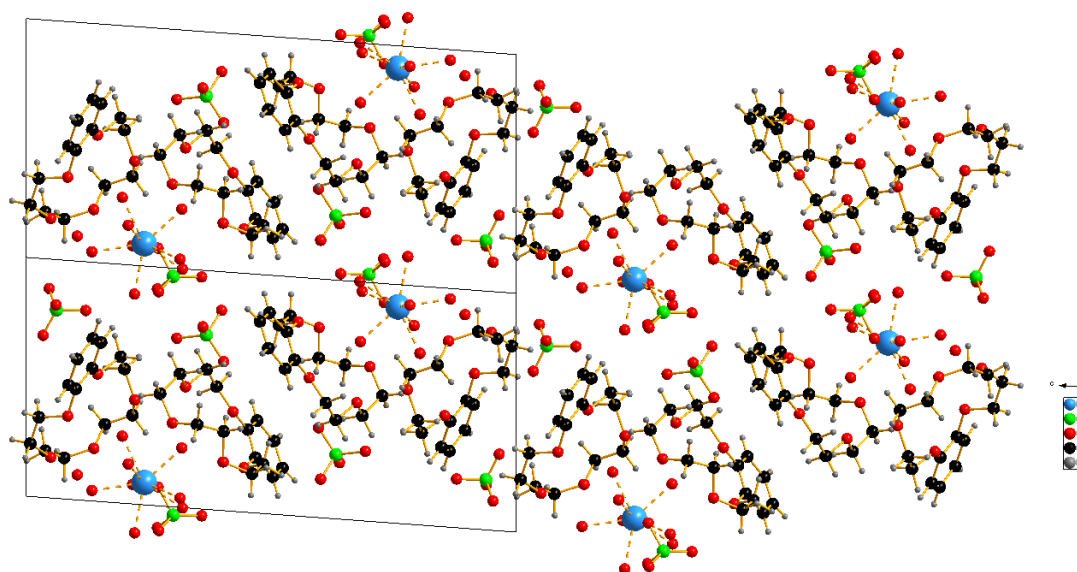


Abbildung 4.39: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: In Richtung [001] alternierend hintereinanderliegenden Koordinationseinheiten und die deckungsgleiche Lage der Koordinationseinheiten in Richtung [010].

In Richtung [010] liegen die Strukturmotive ebenfalls in gleicher Ausrichtung deckungsgleich in Abständen von über 400 pm nebeneinander. Die Perchlorat-Anionen füllen die Packungslücken zwischen den gestapelten Strukturmotiven auf.

Lu^{3+} würde eigentlich in den Hohlraum von Benzo-15-Krone-5 (170-220 pm) passen, aufgrund der hohen Hydratationsenergie ist es aber verständlich, dass es von Wasser mit einer höheren Koordinationszahl koordiniert wird. Die größte Rolle spielt hierbei wohl die große Ladungsdichte des Lu^{3+} -Ions.

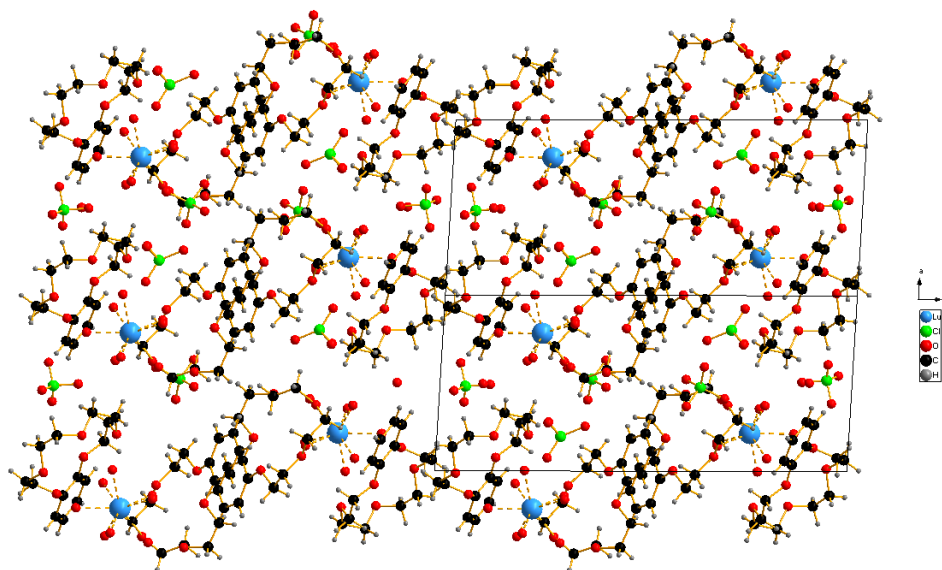


Abbildung 4.40: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: Deckungsgleiche Lage der Koordinationseinheiten in Richtung $[100]$ und die Ausrichtung der V-förmigen Koordinationseinheiten in Richtung $[001]$. Die Benzolringe von Benzo-15-Krone-5 liegen jeweils versetzt über dem Hohlraum des nächsten Kronenethers.

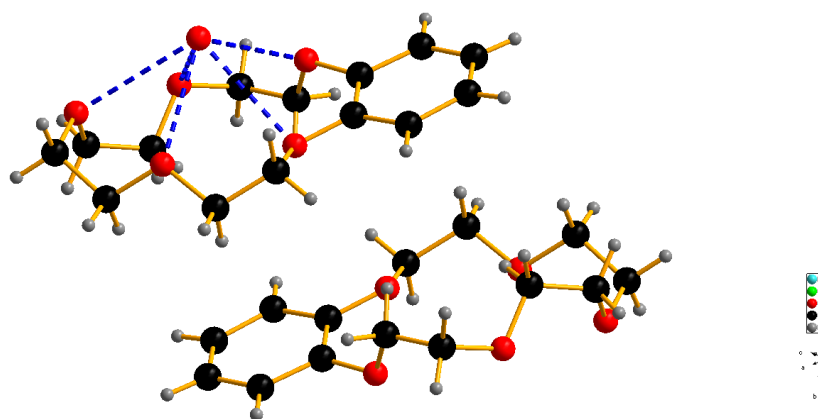


Abbildung 4.41: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: Lage zweier Benzo-15-Krone-5-Moleküle von aufeinanderfolgenden Strukturmotiven. Die Benzolringe liegen über den Hohlräumen des jeweils anderen Kronenethers. Auch die aus der Ausgleichsebene herausgedrehten Sauerstoffatome sind dargestellt.

Tabelle 4.16: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$

| Ausgewählte Bindung Lu-H ₂ O | Bindungslängen /pm |
|---|--------------------|
| Lu01- O99 | 228,0(5) |
| Lu01- O007 | 234,7(5) |
| Lu01- O008 | 234,9(6) |
| Lu01- O009 | 233,7(5) |
| Lu01- O010 | 233,2(6) |
| Lu01- O014 | 235,6(6) |
| Lu01- O018 | 230,7(6) |
| Lu01- O021 | 230,5(6) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen H ₂ O-Benzo-15-Krone-5 | |
| O014- O7 | 267,8(1) |
| O009- O9 | 275,1(1) |
| O009- O8 | 324,5(2) |
| O009- O6 | 285,4(9) |
| O99- O5 | 292,9(1) |
| O99- O2 | 326,0(1) |
| O99- O3 | 315,2(3) |
| O99- O4 | 279,8(1) |
| O99- O1 | 291,0(1) |
| O007- O2 | 265,6(2) |
| O018- O999 | 264,0(3) |
| O018- O3 | 278,6(1) |
| O021- O8 | 264,6(1) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen H ₂ O-ClO ₄ | |
| O003-O007 | 317,53(1) |
| O026-O010 | 266,72(1) |
| O001-O008 | 317,02(1) |
| O001-O021 | 292,87(2) |

Tabelle 4.17: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ |
|--|---|
| Summenformel | $\text{LuH}_{58}\text{O}_{31}\text{C}_{28}\text{Cl}_3$ |
| Molmasse / g/mol | 1108,4 |
| a / pm | 1024,57(4) |
| b / pm | 1166,93(4) |
| c / pm | 2198,17(8) |
| Winkel α β γ / ° | $\alpha = 83,92(3)$ $\beta = 84,47(3)$ $\gamma = 65,88(3)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 2381,04(2) |
| Formeleinheiten | 3 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ$, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 20 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,5716/ 0,8121 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich $h_{\text{min/max}}$ | -12/12 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -13/13 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -26/23 |
| F(000) | 1155,8 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 2,334 |
| Dichte $D_x/\text{g/cm}^3$ | 1,61 |
| R_{int} | 0,0589 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 30653 |
| unabhängige Reflexe | 8370 |
| beobachtete Reflexe | 6937 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(\text{I})$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,074/0,0849 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,248 |
| S (alle) | 1,096 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 1,865/-0,690 |
| Anzahl Parameter | 554 |
| Wichtung a/b | 0,1971/0,1166 |

4.3.5 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$

$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Lu^{3+} -Ionen werden dabei jeweils von acht Wassermolekülen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Die Kronenether umlagern das Koordinationsmotiv auf beiden Seiten und bilden dabei eine Sandwichstruktur. Insgesamt wird ein Doppelsandwich aus drei Kronenethern und zwei Koordinationspolyedern gebildet, wobei die Sauerstoffatome der Kronenether Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Wassermolekülen des Koordinationspolyeders ausbilden, woraus die Verzerrung des Koordinationspolyeders resultiert. Die $\text{O}(18\text{-Krone-6})\text{--O}(\text{Wasser})$ -Abstände liegen zwischen 265,5(2) pm und 312,3(2) pm. Ein koordinierendes Wassermolekül liegt jeweils direkt über dem Hohlraum des mittleren 18-Krone-6-Moleküls. Die äußeren 18-Krone-6-Moleküle sind leicht verzerrt, da die Sauerstoffatome zum Teil aus der eigentlichen Ausgleichsebene in Richtung der koordinierenden Wassermoleküle herausgedreht sind. Dabei sind die Kronenether jeweils leicht gegeneinander geneigt, so dass das Lutetium V-förmig umgeben wird.

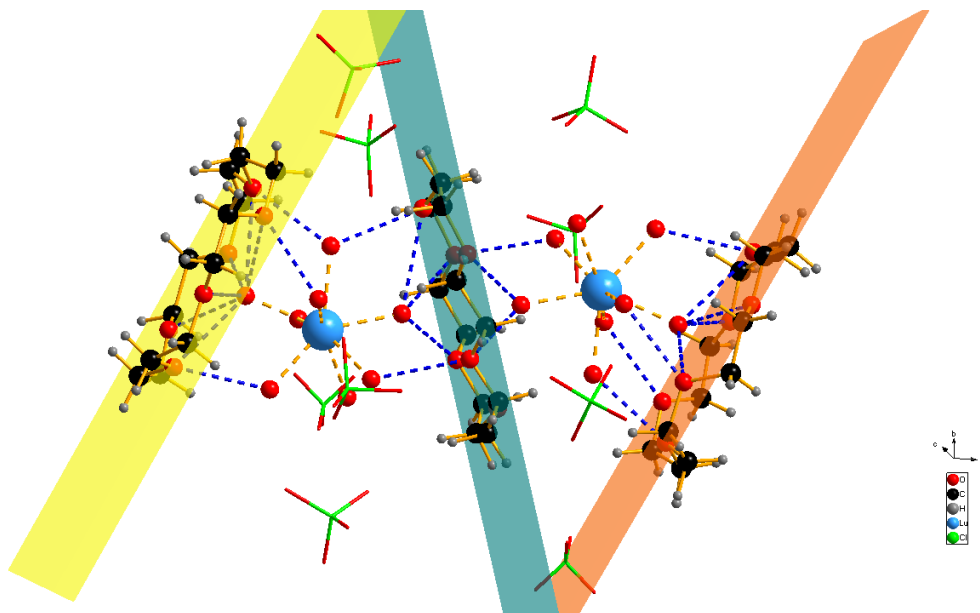


Abbildung 4.42: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$: Zwei durch je acht Wassermoleküle koordinierte Lu^{3+} -Ionen und die durch die Kronenether gebildeten V-förmigen Doppelsandwiche. Die Ausgleichsebenen der Kronenether sind zur besseren Kenntlichmachung farbig dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen der Ethersauerstoffatome zu den koordinierenden Wassermolekülen sind blau dargestellt, während die Perchlorat-Anionen nur schematisch gezeigt sind.

Die Ausgleichsebenen der äußeren Kronenether bilden mit der Ausgleichsebene des mittleren Kronenethers Winkel von $42(3)^\circ$ (Ebene gelb : Ebene blau) und $43(1)^\circ$ (Ebene orange : Ebene blau) (vgl. Abbildung 4.42). Dadurch öffnen sich die Sandwiche jeweils in die entgegengesetzte Richtung. Der verbrückende mittlere Kronenether zeigt eine „3-up-3-down“-Ausrichtung der Sauerstoffatome. Die Perchlorat-Ionen liegen, wie in $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$, in assoziativen Abständen zu den koordinierenden Wassermolekülen. Der kürzeste O(Wasser)–(ClO_4^-)-Abstand liegt bei $274,5(2)$ pm. Insgesamt liegen die Abstände zwischen 274 pm und 380 pm. Die Doppelsandwiche liegen in Richtung [100] im Abstand des Translationsvektors gestapelt hintereinander. Die äußeren Kronenether der aufeinanderfolgenden Sandwiche liegen im Abstand von ca. 380 pm zueinander. Es tritt demnach keine Wechselwirkung zwischen ihnen auf.

In Richtung [010] liegen die Stapel aus Doppelsandwichen nebeneinander und bilden jeweils Schichten in der b/c-Ebene. Dabei ergibt sich eine antiparallele Ausrichtungen der nebeneinanderliegenden Stapel (1: Lu1-Lu2/ Lu1-Lu2; 2: Lu2-Lu1/Lu2-Lu1; vgl. Abbildung 4.44). Dabei sind die Dreiereinheiten jeweils entsprechend der Symmetrioperationen um den halben Translationsvektor verschoben und gedreht. Die kürzesten Abstände der einzelnen Doppelsandwiche liegen in einem Bereich von 270 pm aufwärts.

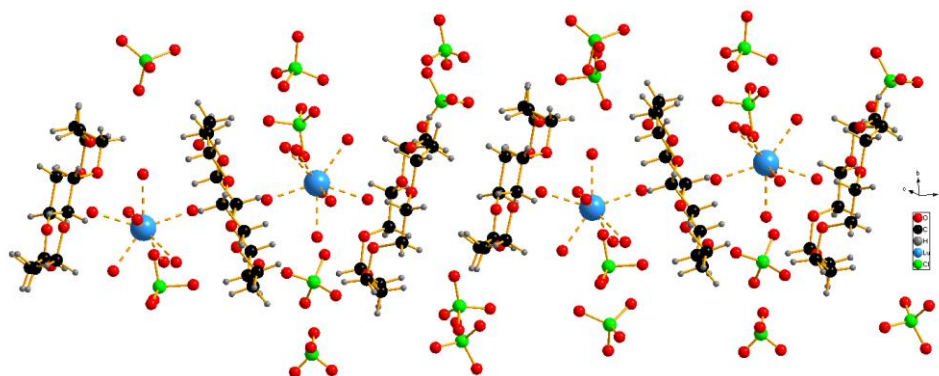


Abbildung 4.43: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$: Lage zweier hintereinander liegender Doppelsandwiche in Richtung [100].

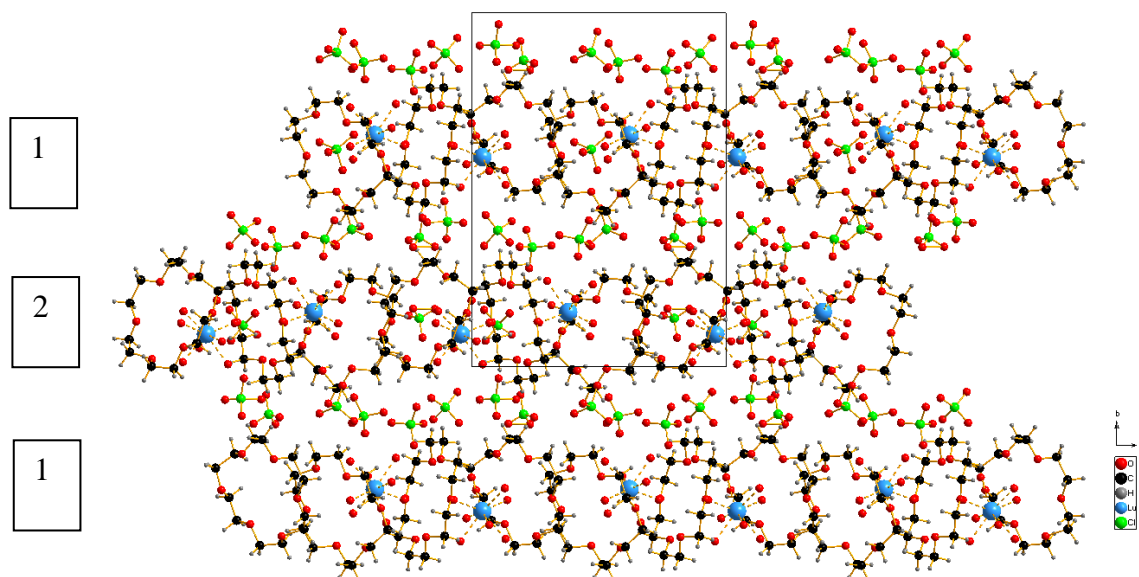


Abbildung 4.44: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$: In der a/b-Ebene nebeneinanderliegende, antiparallele Stapel in Richtung a. Die Lücken sind mit Perchlorat-Ionen besetzt.

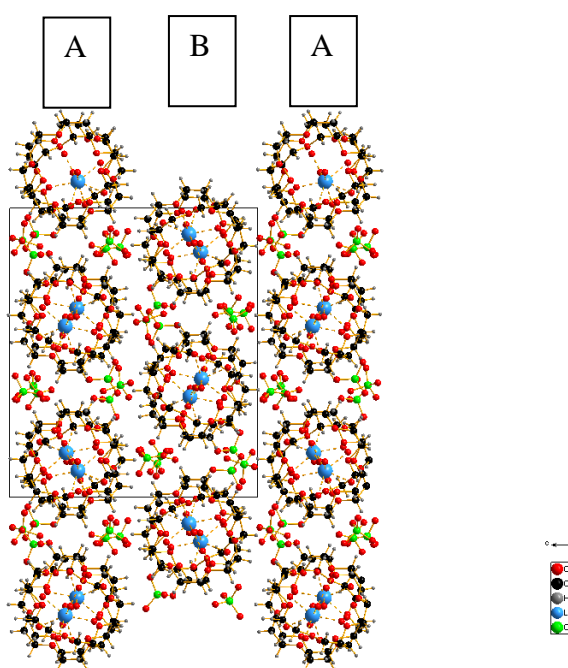


Abbildung 4.45: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$: In Richtung [001] gestapelte Schichten der antiparallelen Ketten. Innerhalb der Schichten (A bzw. B) ist die antiparallele Ausrichtung der Ketten an der Lage der Lu^{3+} -Ionen zu erkennen. Aufgrund der Versetzung um $\frac{1}{4}$ des Translationsvektors liegen die Ketten der Schichten jeweils auf Lücke und erreichen eine hohe Packungsdichte.

Die Schichten sind in Richtung [001] gestapelt, wobei die Doppelsandwiche der nächsten Schicht jeweils in Richtung [010] um $\frac{1}{4}$ des Translationsvektors verschoben sind, wodurch sie über den Lücken zwischen den Doppelsandwichen der vorherigen Schicht liegen, so dass sich die Schichtfolge ABA ergibt. Durch die versetzte Lage in den Schichten wird eine möglichst dichte Packung erreicht. Die resultierenden Packungslücken sind von Perchlorat-Ionen besetzt. Die Schichten liegen etwa im Abstand von 300 pm (H-H-Abstand).

Lu^{3+} würde eigentlich in den Hohlraum von 170-220 pm passen; aufgrund der hohen Affinität zu Sauerstoff ist es aber verständlich, dass es von Wasser mit einer höheren Koordinationszahl koordiniert wird. Die Kronenether umgeben die Koordinationseinheiten und stabilisieren diese. Im Gegensatz zu $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ umlagert 18-Krone-6 in $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$ die Koordinationspolyeder weniger V-förmig, sondern mehr als Sandwich. Dadurch ergibt sich eine andere Packung in der Struktur. Die unterschiedliche Umlagerung liegt zum einen an dem unterschiedlichen Verhältnis des Kronenetherhohlraums zur Größe des Koordinationspolyeders; die Umlagerung und Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen ist auf diese Weise in jedem Fall optimiert. Zum anderen spielt die Ausrichtung der Benzolsubstituenten bei Benzo-15-Krone-5 eine wesentliche Rolle.

Tabelle 4.18: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$

| Ausgewählte Bindung Lu- H_2O | | Bindungslängen /pm |
|---|------|--------------------|
| Lu1-O901 | | 232,7(6) |
| Lu1- O902 | | 232,6(7) |
| Lu1- O903 | | 228,8(8) |
| Lu1- O904 | | 227,7(6) |
| Lu1- O905 | | 229,6(6) |
| Lu1- O906 | | 228,2(7) |
| Lu1- O907 | | 232,1(7) |
| Lu1- O908 | | 229,1(6) |
| Lu2- O912 | | 224,2(8) |
| Lu2- O909 | | 225,3(8) |
| Lu2- O910 | | 229,4(6) |
| Lu2- O911 | | 226,0(8) |
| Lu2- O913 | | 232,6(7) |
| Lu2- O914 | | 230,7(8) |
| Lu2- O915 | | 226,7(7) |
| Lu2- O916 | | 231,2(7) |
| Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen | | |
| H_2O – 18-Krone-6 | | |
| O914- | O7 | 265,5(2) |
| O912- | O8 | 272,3(2) |
| O8- | O910 | 313,9(1) |
| O7- | O910 | 302,4(1) |
| O3- | O910 | 312,3(2) |
| O9- | O910 | 299,1(2) |
| O2- | O910 | 280,9(1) |
| O10- | O910 | 295,1(2) |
| O10- | O911 | 274,6(3) |
| O251- | O916 | 281,9(1) |
| O23- | O915 | 277,6(2) |
| O221- | O915 | 302,3(1) |
| O21- | O915 | 293,0(1) |
| O21- | O914 | 271,4(2) |
| O251- | O908 | 299,5(1) |
| O221- | O902 | 283,2(2) |
| O26- | O908 | 282,4(1) |
| O231- | O905 | 312,9(1) |
| O904- | O25 | 272,6(2) |
| O231- | O906 | 270,7(1) |
| O261- | O905 | 289,0(4) |
| O22- | O905 | 282,8(9) |
| O211- | O905 | 290,5(1) |
| O211- | O903 | 274,2(2) |
| O241- | O907 | 271,0(2) |

4.3.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$

In Abbildung 4.46 ist das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$ dem unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Die Lagen und Intensitäten der Hauptreflexe der Pulvermessung und der aus den Einkristalldaten simulierten Kurve stimmen überein. Daher kann von einem röntgenographisch phasenreinen Produkt ausgegangen werden.

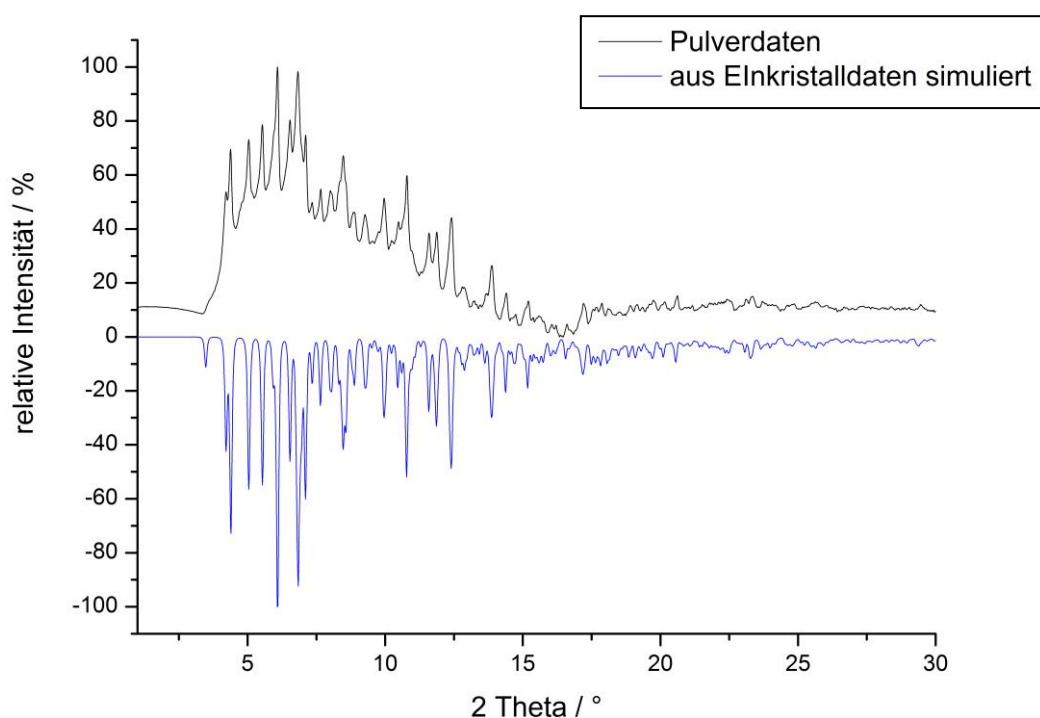


Abbildung 4.46: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K6})_3$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

Tabelle 4.19: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{ClO}_4)_6(18\text{K}6)_3$ |
|--|--|
| Summenformel | $\text{Lu}_2\text{H}_{104}\text{O}_{58}\text{C}_{36}\text{Cl}_6$ |
| Molmasse / g/mol | 2026,42 |
| a / pm | 1929,74(2) |
| b / pm | 2174,47(1) |
| c / pm | 2294,2(2) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 126,01(5)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 7787,2(1) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P 2_1/n$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 14 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,4540/ 0,7749 |
| Messbereich $2\theta / ^\circ$ | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich $h_{\text{min/max}}$ | -24/24 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -27/27 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -29/29 |
| F(000) | 3983,4 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 2,836 |
| Dichte $D_x/\text{g/cm}^3$ | 1,7 |
| R_{int} | 0,1 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 89170 |
| unabhängige Reflexe | 17341 |
| beobachtete Reflexe | 7725 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(\text{I})$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,068/0,15 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,18/0,21 |
| S (alle) | 0,872 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 1,774/-1,960 |
| Anzahl Parameter | 920 |
| Wichtung a/b | 0,1210/0,0000 |

5. Verbindungen einwertiger Kationen (Ag^+ , K^+ , H_3O^+) mit unterschiedlich großen Kronenethern

5.1 Verbindungen von Kalium- und Oxonium-Ionen mit unterschiedlichen Kronenethern

5.1.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ und $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$

Zur Bildung von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ und $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$ wurden jeweils 0,014 g (0,25 mmol) Kaliumhydroxid und 0,0056 g (0,25 mmol) Lithiumhydroxid in 20 ml Wasser gelöst und mit 0,5 mmol Tetrafluoroborsäure versetzt. Die Ansätze wurden eine Stunde gerührt, bevor im ersten Fall 0,08 g (0,25 mmol) in 20 ml Ethanol gelöste Benzo-18-Krone-6 und im zweiten Fall entsprechend 0,13 g (0,5 mmol) in 20 ml Ethanol gelöste Benzo-15-Krone-5 hinzugegeben wurde. Innerhalb von vier bzw. sechs Wochen konnten durch isothermes Verdampfen für Einkristallstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Des Weiteren wurde $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie untersucht.

5.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$

$[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kalium-Ion liegt im Hohlraum von Benzo-18-Krone-6 und wird von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert. Mit einem Ionendurchmesser von 276 pm passt es gut in den Hohlraum von Benzo-18-Krone-6 (260-320 pm). Die K^+ -O-Abstände liegen im Bereich von 268,7(8) pm bis 287,3(5) pm. Zusätzlich wird das K^+ -Ion von einem Tetrafluoroborat-Ion koordiniert. Die Abstände der beiden nächsten Fluoratome liegen bei 301,5(5) pm und 296,7(6) pm. Erweitert wird die Koordinationssphäre von einem Sauerstoffatom (O2) des nächsten Benzo-18-Krone-6-Liganden, der im Abstand von 316,02(3) pm zum Kalium-Ion liegt. Betrachtet man dieses Sauerstoffatom als assoziiert, so ergibt sich für jedes Kalium-Ion eine Koordinationszahl von 6 + 3, wobei dabei die Koordination des Tetrafluoroborats als chelatisierend ange-

nommen wird. Auf diese Weise werden Dimere gebildet – jeweils bestehend aus zwei Kalium-Ionen, zwei Benzo-18-Krone-6-Molekülen und zwei Tetrafluoroborat-Anionen –, bei denen die Benzolreste der koordinierenden Kronenether zu unterschiedlichen Seiten ausgerichtet sind. Aufgrund der Hybridisierungssituation der Kohlenstoffatome des Benzolrings tritt eine leichte Verzerrung der Kronenetherstruktur auf, so dass alle Sauerstoffatome möglichst optimal koordinieren können. Aufgrund der V-förmige Konformation wird durch die Dimeren-Bildung eine dichtere Packung erreicht.

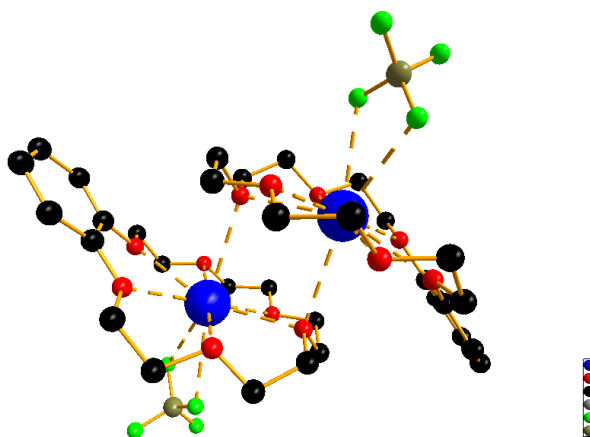


Abbildung 5.1: $[K(B18K6)(BF_4)]$: Koordinationseinheit aus zwei Kalium-Ionen und zwei Benzo-18-Krone-6-Liganden. Zusätzlich werden die K^+ -Ionen von BF_4^- -Ionen koordiniert.

Die Dimeren liegen in Richtung $[001]$ so nebeneinander, dass die Benzolringe der Dimere jeweils parallel zu denen der vorherigen und nachfolgenden Dimeren liegen. Es ergeben sich C-C-Abstände zwischen 340 pm und 400 pm, was gegen eine Wechselwirkung der π -Elektronensysteme spricht (vgl. Abbildung 5.2 und 5.3). Die Koordinationseinheiten liegen in der a/c -Ebene deckungsgleich nebeneinander und bilden Schichten, sind aber nicht verknüpft. Die Wasserstoffatome von Benzo-18-Krone-6 der unterschiedlichen Schichten liegen in Entfernungen von 278 pm. Zwischen den deckungsgleich liegenden Dimeren einer Schicht liegen die koordinierenden Tetrafluoroborat-Anionen der nachfolgenden Schicht. Sie liegen mit Abständen von bis zu 270,4(5) pm (H2A-F4) in assoziativen Bereichen.

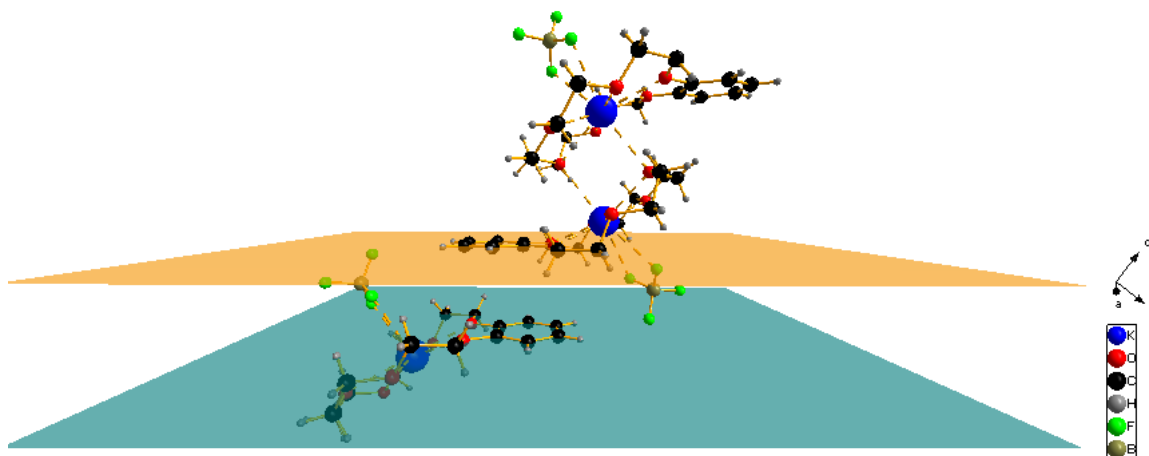


Abbildung 5.2: $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$: Lage zweier aufeinander folgender Dimere und die parallele Ausrichtung der Benzolringe. Die Ringebenen der Benzolringe sind farbig dargestellt.

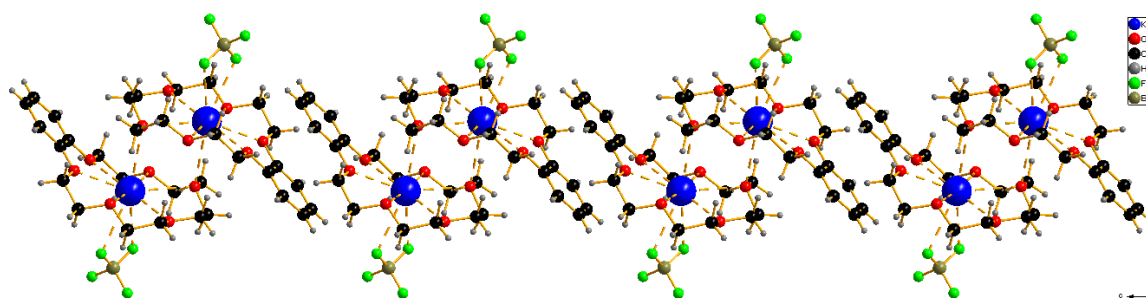


Abbildung 5.3: $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$: Dimeren-Abfolge in Richtung $[001]$ aus Blickrichtung $[100]$. Außerdem ist die Lage der Benzolringe ersichtlich.

In Richtung $[010]$ sind die Schichten gestapelt. Entsprechend der Symmetrioperationen liegen die Dimeren der nachfolgenden Schicht jeweils im Abstand des halben Translationsvektors über den Lücken zwischen den Dimeren der vorangegangenen Schicht. Sie sind dabei um den halben Translationsvektor in Richtung $[100]$ und $[001]$ verschoben und gespiegelt. Dadurch laufen die hintereinanderliegenden Dimeren der nachfolgenden Schichten antiparallel zueinander.

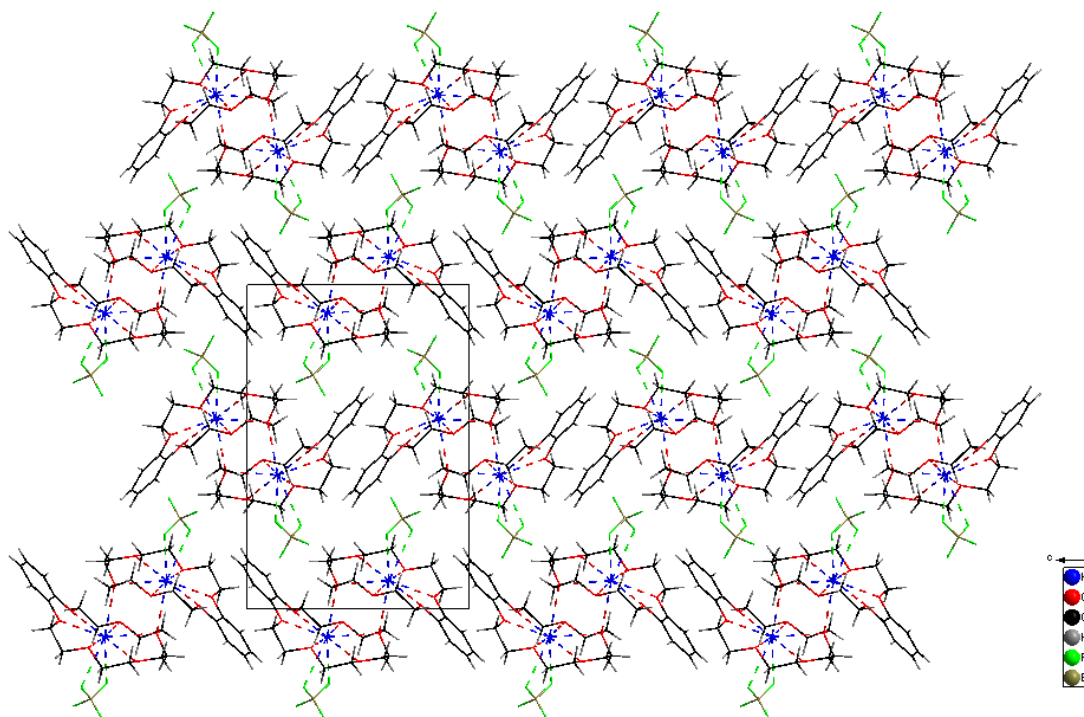


Abbildung 5.4: $[K(B18K6)(BF_4)]$: Stapel der Schichten in Richtung $[010]$. Die unterschiedliche Ausrichtung der Dimeren ist zu erkennen.

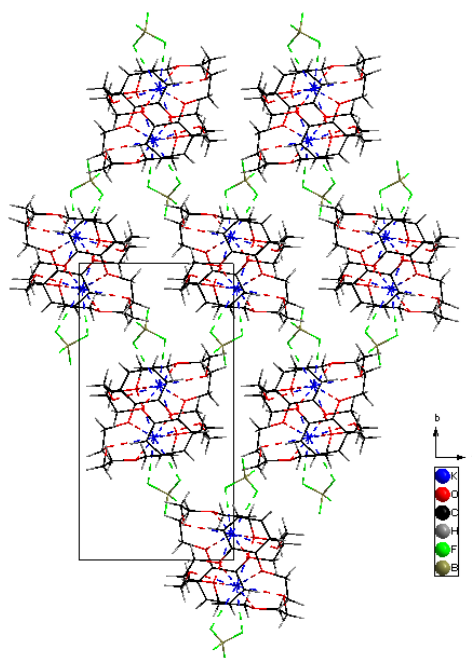


Abbildung 5.5: $[K(B18K6)(BF_4)]$: In der a/c-Ebene nebeneinanderliegende und gleich ausgerichtete Dimere. Über den Lücken zwischen den Dimeren liegen die um den halben Translationsvektor in Richtung $[010]$ und $[100]$ versetzten Dimere der nächsten Schicht. Dabei ist die entgegengesetzte Ausrichtung der Dimeren ersichtlich.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$

| Ausgewählte Bindung K-Benzo-18-Krone-6 | Bindungslängen /pm |
|---|--------------------|
| K001-O1 | 280,5(3) |
| K001-O2 | 287,5(3) |
| K001-O3 | 268,7(3) |
| K001-O4 | 282,3(3) |
| K001-O5 | 274,0(3) |
| K001-O6(1) | 273,9(3) |
| K001-O6(2) | 316,02(3) |
| Ausgewählte Bindung K-BF₄ | |
| K001-F1 | 301,5(5) |
| K001-F2 | 296,7(6) |

5.1.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$

In Abbildung 5.6 ist das unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ dem aus Einkristalldaten berechneten gegenübergestellt. Trotz des relativ großen Untergrunds stimmen die einzelnen Lagen und Intensitäten der Hauptreflexe überein. Daher kann von einem röntgenographisch phasenreinen Produkt ausgegangen werden.

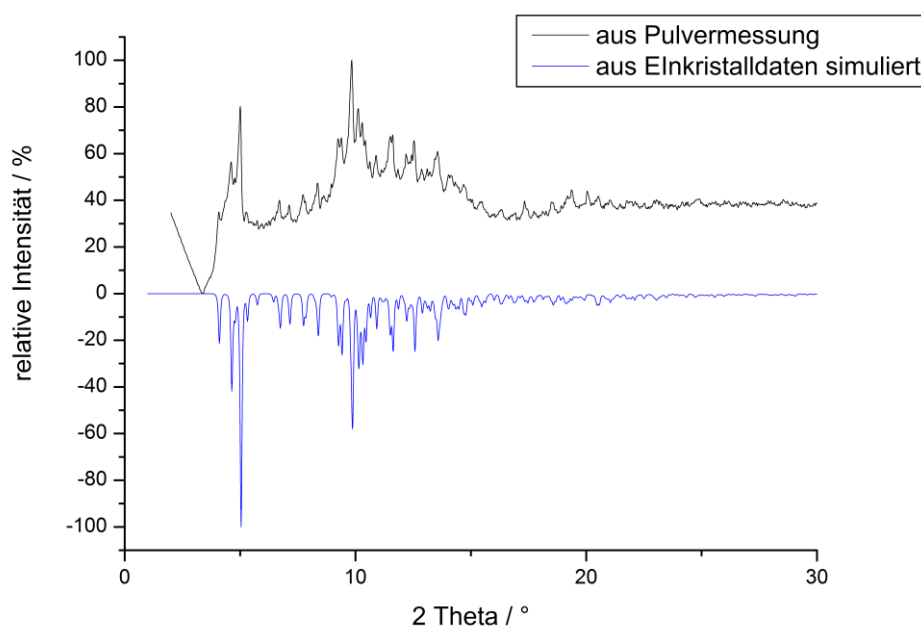


Abbildung 5.6: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{K}(\text{B18K6})(\text{BF}_4)]$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

5.1.4 MIR-Spektrum von $[K(B18K6)(BF_4)]$

Das aus Einkristalldaten erhaltene Strukturmodell wird durch das von $[K(B18K6)(BF_4)]$ aufgenommene MIR-Spektrum gestützt. Es sind vor allem die dem Kronenether Benzo-18-Krone-6 zuzuordnenden Banden erkennbar. Die typische aufgespaltene Schwingungsbande der C-O-C- Schwingung von reinem Benzo-18-Krone-6 ist bei der Verbindung ggf. etwas zu längeren Wellen verschoben. Da die Schwingung aber genau im Bereich der stark ausgedehnten asymmetrischen Schwingungsbande des Tetrafluoroborats liegt, kann dies nur schwer belegt werden. Diese liegt typischer Weise bei 1084 cm^{-1} , wobei die Verbreiterung aber auf elektrostatische Wechselwirkungen der Fluoratome mit Kalium hindeutet, wie im Strukturmodell angenommen wurde. [54, 55, 58, 59]

Tabelle 5.2: $[K(B18K6)(BF_4)]$: Übersicht über die charakteristischen Banden des IR-Spektrums.

| Valenz(ν)- und Deformations(δ)-Schwingungen | Infrarotbanden in Wellenzahlen / cm^{-1} |
|--|---|
| $\nu(\text{OH})$ | 3405,1 |
| $\nu(\text{C-C})$ | 956,7 |
| $\nu(\text{CH})$ bzw. >CH_2 | 2929,1; 2877,3 |
| $\nu(\text{C-O-C})$ und | überdeckt: 1123,1 – |
| $\nu(\text{B-F})$ | 1054,89 |

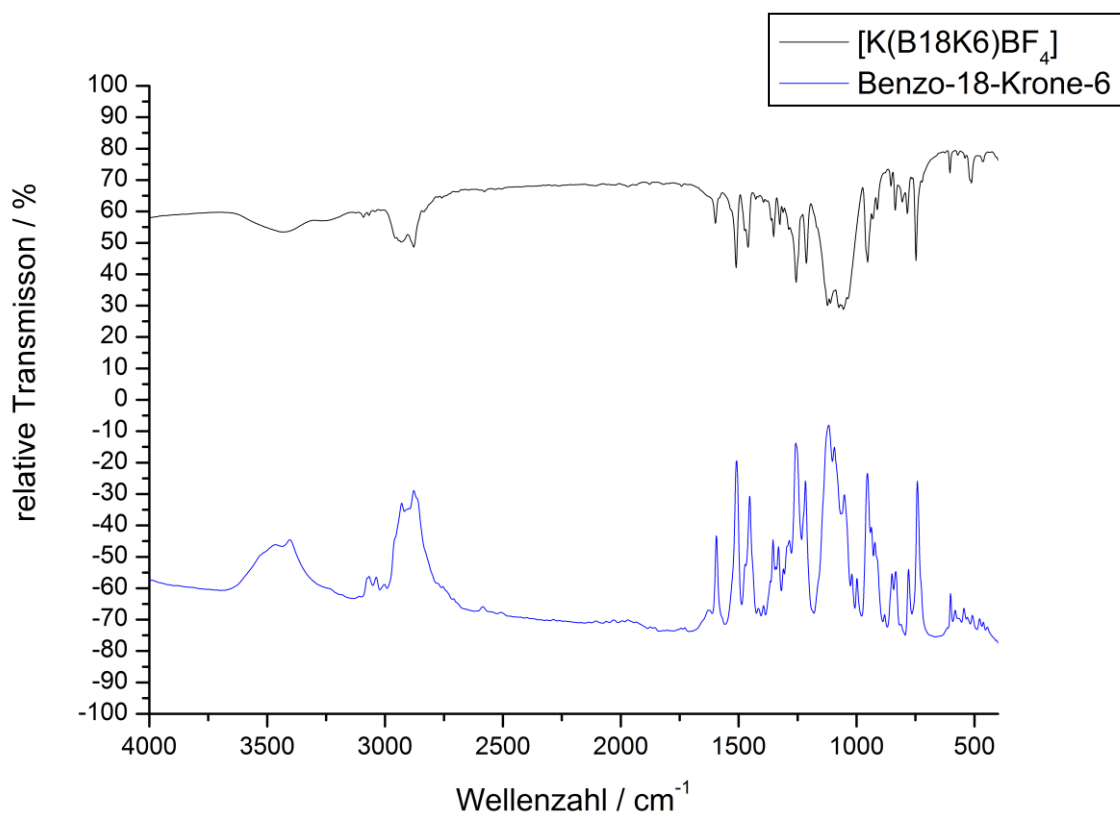


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der MIR-Spektren von $[K(B18K6)(BF_4)]$ und Benzo-18-Krone-6.

IR (KBr, cm^{-1}): 3434,7(m), 2915,9(s), 2890,8(s), 1599,2(w), 1511,1(s), 1460,8(s), 1352,6(m), 1326,3(w), 1255,9(s), 1211,1(s), 1110,2(s), 1078,8(s), 952,8(s), 910,3(sh), 853,86(w), 836,1(m), 783,5(m), 746,39(s), 604,1(s), 512,1(s)

Tabelle 5.3: [K(B18K6)(BF₄)] : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | [K(B18K6)(BF ₄)] |
|---|---|
| Summenformel | KC ₁₆ O ₆ H ₂₄ BF ₄ |
| Molmasse / g/mol | 438 |
| a / pm | 946,68(2) |
| b / pm | 1751,3(3) |
| c / pm | 1252,3(2) |
| Winkel α β γ / ° | $\beta = 106,4(2)$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 1991,8(6) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /n |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur /K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 16 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| T _{min/max} | 0,6727/ 0,9409 |
| Messbereich 2 θ /° | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich h _{min/max} | -11/11 |
| k _{min/max} | -20/20 |
| l _{min/max} | -14/14 |
| F(000) | 1295,9 |
| Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹ | 0,370 |
| Dichte Dx /g/cm ³ | 2,1 |
| R _{int} | 0,10 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 244239 |
| unabhängige Reflexe | 3509 |
| beobachtete Reflexe | 1743 |
| σ -Schranke | >2 σ (I) |
| R ₁ (beob./alle) | 0,059/0,11 |
| wR ₂ (beob./alle) | 0,16/0,18 |
| S (alle) | 0,88 |
| $\Delta\rho_{\min/\max}$ / 10 ⁶ e*pm ⁻³ | 0,560/-0,386 |
| Anzahl Parameter | 254 |
| Wichtung a/b | 0,1128/0,000 |

5.1.5 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$

$[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kalium-Ion liegt dabei zwischen zwei Benzo-15-Krone-5-Liganden und wird von den Sauerstoffatomen, die in Richtung des K^+ aus der eigentlichen Kronenetherebene herausgedreht sind, koordiniert. Dabei treten Abstände von 281,2(4) pm bis 297,6(6) pm auf, und es ergibt sich eine Koordinationszahl von 10. Bei dem sich bildenden Sandwich sind die Benzol-Reste von Benzo-15-Krone-5 jeweils zu entgegengesetzten Seiten ausgerichtet.

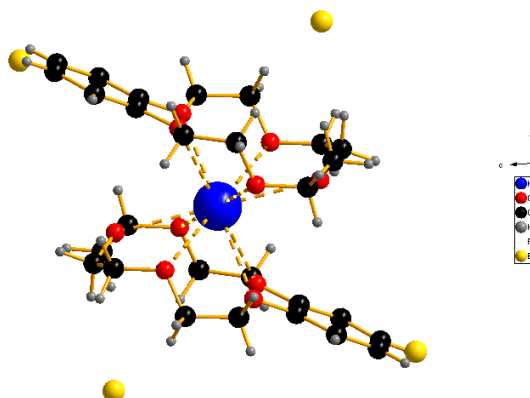


Abbildung 5.8: $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$: Das K^+ -Ion wird von zwei Benzo-15-Krone-5-Liganden in einer Sandwichstruktur koordiniert. Die Benzol-Substituenten sind entgegengesetzt ausgerichtet.

Die Tetrafluoroborat-Ionen liegen in Abständen von über 700 pm zum Kalium und koordinieren demnach nicht. Die Lage der Fluoratome konnte aufgrund von Molekülschwingungen oder Fehlordenungen nicht exakt bestimmt werden, weshalb sie in der Struktur nicht angegeben werden. Entsprechend der Punktsymmetrie der Tetrafluoroborat-Anionen, die auf der vierzähligen Drehachse liegen, wäre eine Beschreibung in der Raumgruppe $P2/n$ sinnvoll.

In Richtung $[001]$ liegen die Sandwiches deckungsgleich hintereinander, wobei der kürzeste H-H-Abstand der Koordinationseinheiten bei 265 pm liegt. In Richtung $[100]$ alterniert die Ausrichtung der Koordinationseinheiten, so dass jede zweite Koordinationseinheit wieder deckungsgleich liegt. Der Abstand der Sandwiches liegt in dieser Richtung bei 306(1) pm. Dasselbe gilt für die Abfolge der Sandwiches in Richtung $[010]$; auch hier alterniert die Ausrichtung. Die kürzesten auftretenden Abstände liegen im Bereich von 383 pm (siehe Abbildung 5.9).

Die Tetrafluoroborat-Ionen liegen jeweils in den Lücken zwischen den Sandwich-Komplexen. Sie koordinieren nicht und dienen nur als Gegenionen (vgl. Abbildung 5.9 und 5.10).

Aufgrund des geringeren Hohlraums von Benzo-15-Krone-5 im Vergleich zu 18-Krone-6 liegt das koordinierte K^+ nicht wie bei $[K(B18K6)(BF_4)]$ im Kronenetherhohlraum, sondern wird in einer Sandwichform koordiniert. Auch dient hier das Tetrafluoroborat nur als Gegenion und koordiniert nicht an das K^+ -Ion. Die Abstände des Tetrafluoroborats zu den Wasserstoffatomen des Kronenethers liegen allerdings in einem Bereich (um die 280 pm), der die Ausbildung schwacher C-H-F-Wechselwirkungen möglich macht. Dadurch würden die Sandwiche dreidimensional verknüpft.

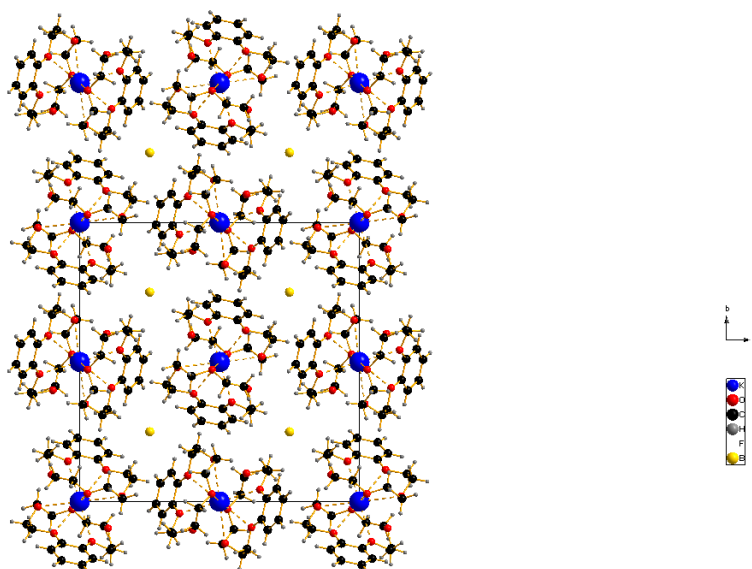


Abbildung 5.9: $[K(B15K5)_2](BF_4)$: Lage der K^+ -B15K5-Sandwiche in Richtung $[001]$. Dabei ist die Koordinationseinheit jeweils entsprechend der Symmetrieeoperationen abwechselnd ausgerichtet in Richtung $[100]$ und $[010]$.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Bindungslängen in $[K(B15K5)_2](BF_4)$

| Ausgewählte Bindung K-B15K5 | Bindungslängen /pm |
|---|--------------------|
| K001-O1 | 286,2(5) |
| K001-O2 | 297,5(5) |
| K001-O3 | 281,2(4) |
| K001-O4 | 282,0(4) |
| K001-O5 | 289,4(4) |
| Ausgewählte Abstände La-BF₄ | |
| K001-B1 | 803,83(9) |
| K001-B22 | 702,15(1) |

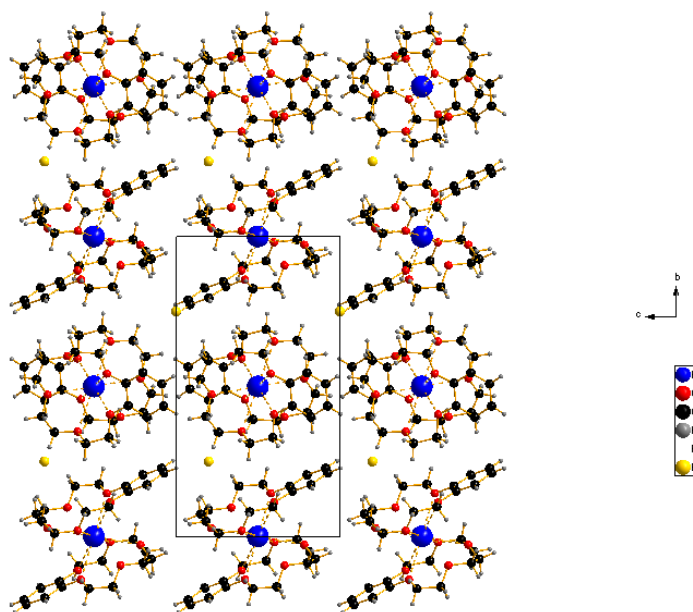


Abbildung 5.10: $[\text{K}(\text{B15K5})_2](\text{BF}_4)$: Lage der K^+ -B15K5-Sandwiche in Richtung $[100]$. Die deckungsgleiche Lage der Koordinationseinheiten in Richtung $[001]$ und die alternierende Ausrichtung in Richtung $[010]$ sind ersichtlich.

Tabelle 5.5: $[K(B15K5)_2](BF_4)$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[K(B15K5)_2](BF_4)$ |
|---|---|
| Summenformel | $KC_{28}O_{10}H_{40}BF_4$ |
| Molmasse / g/mol | 661,9 |
| a / pm | 1802,2(3) |
| b / pm | 1802,2(3) |
| c / pm | 980,1(2) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | 90 |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 3183,2(1) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $P 4/n$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-I |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 100 |
| Belichtungszeit / min | 7 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\min/\max}$ | 0,6843/ 0,9159 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 3,8 – 56,3 |
| Indexbereich $h_{\min/\max}$ | -21/21 |
| $k_{\min/\max}$ | -21/21 |
| $l_{\min/\max}$ | -11/11 |
| F(000) | 1445,9 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 0,253 |
| Dichte $D_x / \text{g/cm}^3$ | 1,44 |
| R_{int} | 0,15 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 22272 |
| unabhängige Reflexe | 2820 |
| beobachtete Reflexe | 1113 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,08/0,17 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,248 |
| S (alle) | 0,874 |
| $\Delta\rho_{\min/\max} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 1,797/-0,369 |
| Anzahl Parameter | 210 |
| Wichtung a/b | 0,1290/0,000 |

5.1.6 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$

Bei der Herstellung von $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$ wurden 0,014 g (0,25 mmol) Kaliumhydroxid und 0,0059 g (0,25 mmol) Lithiumhydroxid mit Trifluormethansulfonsäure versetzt (ca. 0,5 mmol). Der Ansatz wurde mit 15 ml Acetonitril und 5 ml Methanol (3:1) aufgefüllt und mit 0,13 g (0,5 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Anschließend wurde zwei Stunden bei 30°C gerührt. Innerhalb von 14 Tagen konnten durch isothermes Verdampfen Kristalle gewonnen werden, die in Methanol umkristallisiert wurden. Daraus konnten für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

5.1.7 Beschreibung der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$

$[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei besetzt ein Oxonium-Ion den Kronenetherhohlraum und wird auf der anderen Seite von einem Trifluormethansulfonat-Anion gebunden. Es ist kein Metallkation in der Struktur vorhanden. Das H_3O^+ -Ion sitzt dabei nur knapp über der Ausgleichsebene von 18-Krone-6. Die H_3O^+ -O-Abstände zum Kronenether liegen zwischen 190(1) pm und 321(1) pm. Die H_3O^+ -Sauerstoffabstände zum Triflat liegen bei 237(1) pm und 241(1) pm.

Die Wasserstoffatome des Oxonium-Ions konnten zugeordnet werden, können aber je nachdem auch in anderer Ausrichtung auftreten. Die Größen der H-O-H-Winkel sind in Tabelle 5.6 angegeben und liegen nahe bei den optimalen Winkel von 112° für die pyramidale Molekülgeometrie. Die Verzerrung ergibt sich aus der Lage im Hohlraum von 18-Krone-6, so dass die Ausrichtung der Wasserstoffatome in Richtung der Kronenether-Sauerstoffatome erfolgt.

Tabelle 5.6: $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$: Bindungswinkel des in der Kavität liegenden Oxonium-Ions.

| Atome | Winkel |
|----------------|----------|
| H992-O999-H993 | 105,076° |
| H992-O999-H991 | 110,821° |
| H993-O999-H991 | 122,206° |

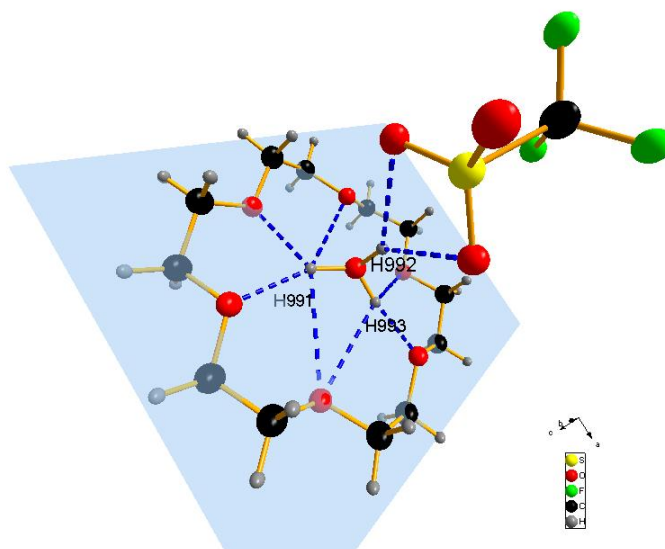


Abbildung 5.11: Die Koordinationseinheit in $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K6}) \text{Triflat}]$ wird durch ein in der Kavität von 18-Krone-6 liegendes Oxonium-Ion und einem Triflat-Anion gebildet. Die Wechselwirkungen sind als Wasserstoffbrückenbindungen (blau) dargestellt.

In Richtung $[010]$ liegen zwei Lagen an Kronenethern deckungsgleich hintereinander, wobei die Kronenether der unterschiedlichen Lagen ineinander „verzahnt“ sind und miteinander einen Winkel von ca. 45° bilden (siehe Abbildung 5.12). Die kürzesten C-C-Abstände liegen bei 380 pm. Auf diese Weise wird eine sehr dichte Packung erreicht. Die C-H...O-Abstände liegen im Bereich von 304(1) pm (H12A – O3) bis 305(3) pm. In Studien von Protein-Protein-Wechselwirkungen wurden C-H...O Wasserstoffbrückenbindungen mit Abständen bis zu 330 pm von *Lin Jiang* [57] nachgewiesen.

Zwischen den Kronenetherlagen liegen die Triflat-Ionen. Entsprechend der Ausrichtung des zugehörigen Kronenethers kommen auch diese in zwei unterschiedlichen Ausrichtungen vor, liegen jeweils in Richtung $[010]$ versetzt und bilden eine gedachte zick-zack-Linie. Sie bilden jeweils mit dem SO_3^- -Rest Wasserstoffbrückenbindungen zum Oxonium-Ion im Kronenetherhohlraum aus. Die unpolaren CF_3 -Reste der Triflate sind jeweils zueinander ausgerichtet. Die Abstände der einzelnen Triflat-Ionen liegen im Bereich von 400–420 pm. Es treten demnach keine Wechselwirkungen auf. Auch die Abstände zu den Kronenethern liegen bei über 350 pm, was ebenfalls gegen weitere Wechselwirkungen spricht.

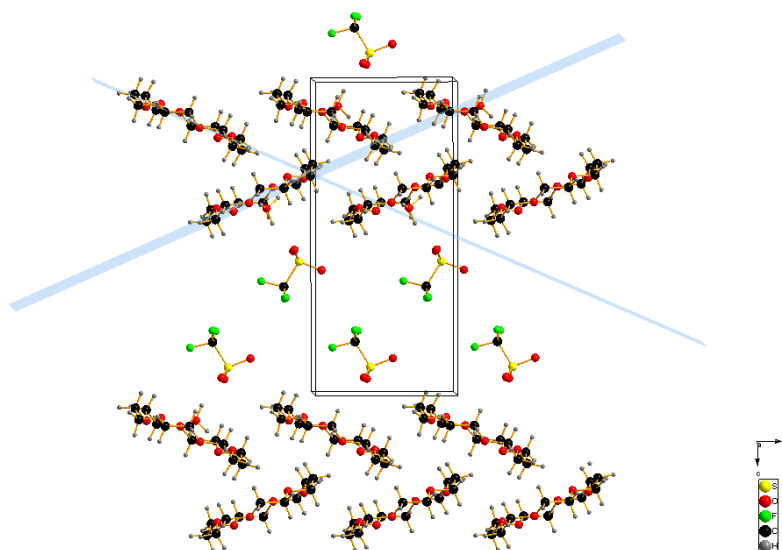


Abbildung 5.12: $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K}6)\text{Triflat}]$: Doppelten Kronenetherlagen zwischen denen jeweils die Triflat-Ionen liegen.

Wie in Abbildung 5.12 ebenfalls zu erkennen ist, liegen die jeweiligen Kronenether und Triflate in Richtung $[001]$ deckungsgleich übereinander. Es ergibt sich eine Abfolge von Kronenetherlage, Triflat-Lage, Kronenetherlage usw. In Richtung $[100]$ liegen diese Abfolgen um den halben Translationsvektor in Richtung $[001]$ versetzt nebeneinander, so dass auch hier neben einem Kronenether immer ein Triflat liegt (Abbildung 5.13). Jede zweite Lage ist wieder identisch. Die Sauerstoffatome der Triflat-Ionen liegen dabei in Abständen von 284 pm zu Wasserstoffatomen von 18-Krone-6 aus den benachbarten Stapeln, was schwache Wechselwirkungen impliziert.

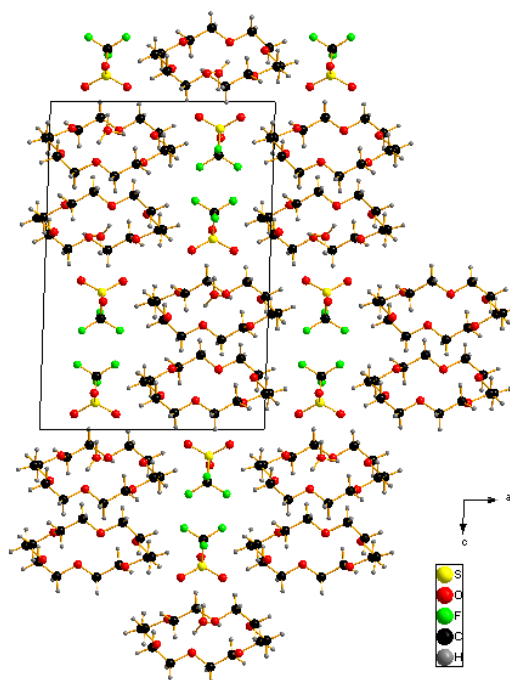


Abbildung 5.13: $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K6})\text{Triflat}]$: Anordnung der Kronenether und der Triflat-Ionen zueinander in Blickrichtung $[010]$. Die in Richtung $[001]$ verlaufenden „Kronenether-Triflat-Stapel“ liegen in Richtung $[100]$ jeweils um den halben Translationsvektor versetzt, so dass neben einem 18-Krone-6 jeweils ein Triflat liegt.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungslängen in $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{K6})\text{Triflat}]$

| Ausgewählte Bindung H_3O^+ - 18-Krone-6 | Bindungslängen /pm |
|--|--------------------|
| H991-O1 | 190,8(9) |
| H991-O2 | 231,03(8) |
| H991-O3 | 320,4(9) |
| H991-O6 | 288,0(8) |
| H993-O4 | 267,3(7) |
| H993-O5 | 189,9(8) |
| H993-O6 | 256,2(7) |
| Ausgewählte Bindung H_3O^+ - Triflat | |
| H992-O7 | 236,2(6) |
| H991-O9 | 241,1(5) |

Tabelle 5.8: [(H₃O)(18K6)Triflat]: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | [(H ₃ O)(18K6)Triflat] |
|---|--|
| Summenformel | C ₁₃ O ₁₀ H ₂₇ F ₃ S |
| Molmasse / g/mol | 432,4 |
| a / pm | 1292,1(3) |
| b / pm | 851,13(9) |
| c / pm | 1886,5(4) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 91,94(2)$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 2073,5(6) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /n |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur /K | 293 |
| Messgerät | IPDS-I |
| Messgeometrie | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 24 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| T _{min/max} | 0,8202/0,9605 |
| Messbereich 2 θ /° | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich h _{min/max} | -15/15 |
| k _{min/max} | -9/10 |
| l _{min/max} | -22/22 |
| F(000) | 911,9 |
| Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹ | 0,227 |
| Dichte Dx /g/cm ³ | 1,38 |
| R _{int} | 0,119 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 25768 |
| unabhängige Reflexe | 3656 |
| beobachtete Reflexe | 1374 |
| σ -Schranke | >2 σ (I) |
| R ₁ (beob./alle) | 0,064/0,16 |
| wR ₂ (beob./alle) | 0,15/0,19 |
| S (alle) | 0,822 |
| $\Delta\rho_{\min/\max} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 0,667/-0,227 |
| Anzahl Parameter | 257 |
| Wichtung a/b | 0,1033/0,000 |

5.2 Verbindungen von Silber(I) mit verschiedenen Kronenethern

5.2.1 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$

$[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ werden durch Lösen von 0,3 mmol Silbertetrafluoroborat (0,0584 g) bzw. Silberhexafluorophosphat (0,075 g), 0,1 mmol (0,077 g) Lanthanchlorid und 0,25 (0,65 g) mmol 18-Krone-6 in 20 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Die Mischungen wurden 150 bzw. 60 Minuten gerührt, und der entstehende Silberchloridniederschlag wurde abfiltriert. Nach einer Woche wurden die Lösungen erneut gefiltert und damit von abreagiertem Silberchlorid befreit. Innerhalb von drei bzw. zwei Wochen konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Des Weiteren wurden die Produkte mittels Pulverdiffraktometrie und MIR-Spektroskopie charakterisiert. Aus einem entsprechenden Ansatz mit Silberhexafluorophosphat und Yttriumchlorid konnten entsprechende Kristalle gewonnen werden, die die gleiche Struktur zeigten.

5.2.2 Beschreibung der Kristallstrukturen von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$

$[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ (I) und $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ (II) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturmotiv bildet jeweils ein Doppelsandwich aus zwei Silber-Ionen und drei 18-Krone-6-Molekülen. Die Silber-Ionen liegen jeweils im Hohlraum eines 18-Krone-6-Moleküls und werden von den Sauerstoffatomen des jeweiligen Kronenethers koordiniert. Der Hohlraum von 18-Krone-6 kann perfekt von Teilchen mit einem Durchmesser von 260–320 pm ausgefüllt werden, so dass das Silber(I)-Ion aufgrund seines Ionendurchmessers (252 pm) etwas zu klein ist ($Q = 1,03\text{--}1,27$). Daher liegt das Ag^+ -Ion etwas oberhalb der Ausgleichsebene, und 18-Krone-6 nimmt eine V-förmige Konformation an, um das koordinierte Ion zu umgeben. Zwischen den beiden Silber-Ionen liegt ein weiteres 18-Krone-6 und koordiniert jeweils die in den Kavitäten der anderen Kronenether liegenden Silber-Ionen mit einem Sauerstoffatom. Der O- Ag^+ -Abstand dieser Sauerstoffatome des mittleren Kro-

nenethers zum koordinierten Ag^+ -Ion beträgt bei $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ jeweils 256,7(5) pm, während er bei $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ bei 251,9(4) pm liegt. Die anderen koordinierenden Sauerstoffatome der Kronenether, in deren Hohlraum die Ag^+ -Ionen liegen, weisen bei $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ Abstände zwischen 252(1) pm (Ag-O1) und 268(1) pm (Ag-O6), und bei $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ Abstände zwischen 249(4) pm und 273(1) pm auf. Die Silber-Ionen sind damit siebenfach koordiniert.

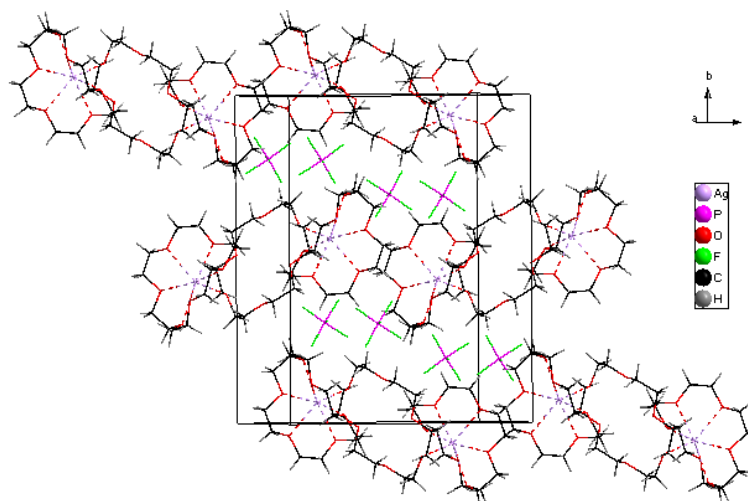


Abbildung 5.14: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$.

Die Dreiereinheiten liegen in Richtung $[001]$ hintereinander und bilden „Ketten“. Der Abstand der am nächsten liegenden Wasserstoffatome der aufeinanderfolgenden Kronenether liegt dabei bei über 340 pm, so dass keine Wechselwirkungen zwischen den Doppelsandwichen in Richtung $[001]$ auftreten. Die einzelnen Ketten liegen in Richtung $[100]$ deckungsgleich nebeneinander und bilden Schichten in der a/c -Ebene. Die kürzesten H-H-Abstände liegen bei 256(5) pm (H3-H10).

Die Schichten bilden in Richtung $[010]$ die Schichtfolge ABA, so dass die Ketten in den Schichten entsprechend der Symmetrioperationen jeweils um den halben Translationsvektor Richtung $[001]$ verschoben sind. Dadurch sind die Ketten der unterschiedlichen Schichten antiparallel ausgerichtet. Die kürzesten H-H-Abstände liegen im Bereich von 289(4) pm (I) bzw. von 264(3) (H22-H6) pm (II).

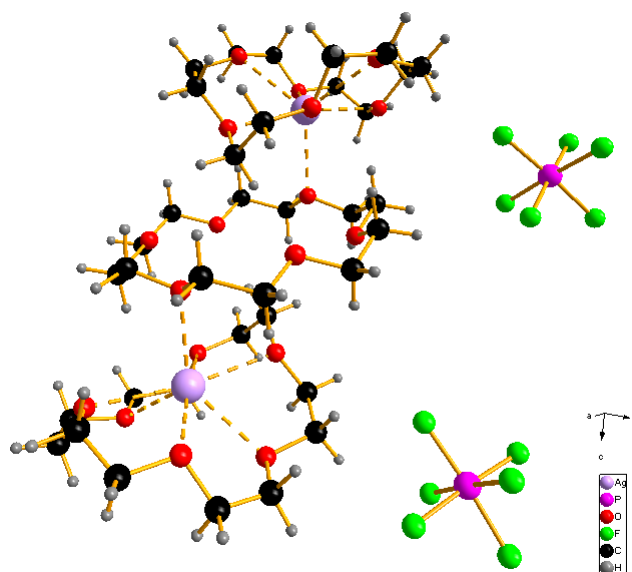


Abbildung 5.15: $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$: Koordinationseinheit aus zwei Silber(I)-Ionen und drei 18-Krone-6-Molekülen, die eine Club-Sandwich-Struktur bilden.

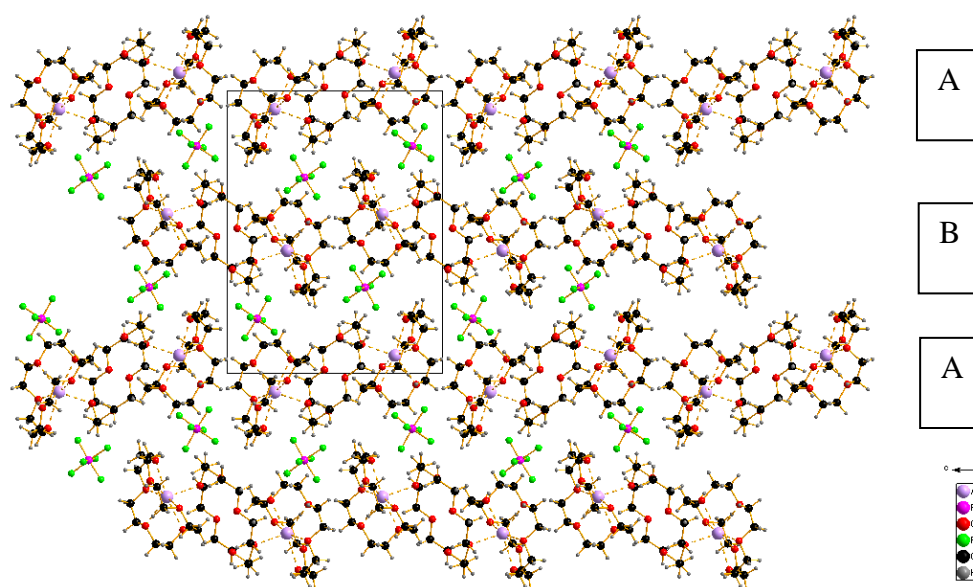


Abbildung 5.16: $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$: Ketten der Doppelsandwichen in Richtung $[001]$ und die Antiparallelität dieser in den unterschiedlichen Schichten.

Die PF_6^- - bzw. die BF_4^- -Ionen füllen die Lücken zwischen den Schichten aus. Der kürzeste Abstand eines Fluor-Atoms zu einem Silber-Ion liegt bei 566,2(7) pm (I) bzw. 565,8(3) pm (II). Es tritt demnach keine Koordination auf. Koordinationen von schwach koordinierenden Liganden wie PF_6^- oder BF_4^- zu Silberkationen sind nur wenig bekannt. In der von *Link* dargestellten Verbindung $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_2(\text{SbF}_6)_2]$ tritt eine Koordination von SbF_6^- -Ionen zu Silber(I)-Ionen auf. Koordinationen von PF_6^- sind nicht bekannt. Das PF_6^- -

Oktaeder ist leicht verzerrt und weist Winkel von $86,5(4)^\circ$ - $97,0(4)^\circ$ auf. Der kürzeste F-HC(Krone)-Abstand liegt bei 278,18(7) pm. Besagtes Fluor-Atom ist in Richtung des Kronenethers geneigt und bewirkt die Verzerrung des Oktaeders, was eine assoziative Wechselwirkung F-H impliziert (vgl. 5.22). Allerdings ist die Schwingungsbande des PF_6^- im MIR-Spektrum nicht verbreitert, was gegen eine Assoziation spricht. Der BF_4^- -Tetraeder in (II) ist ebenfalls leicht verzerrt. Der kürzeste F-CH(Krone)-Abstand liegt bei 272,84(5) pm.

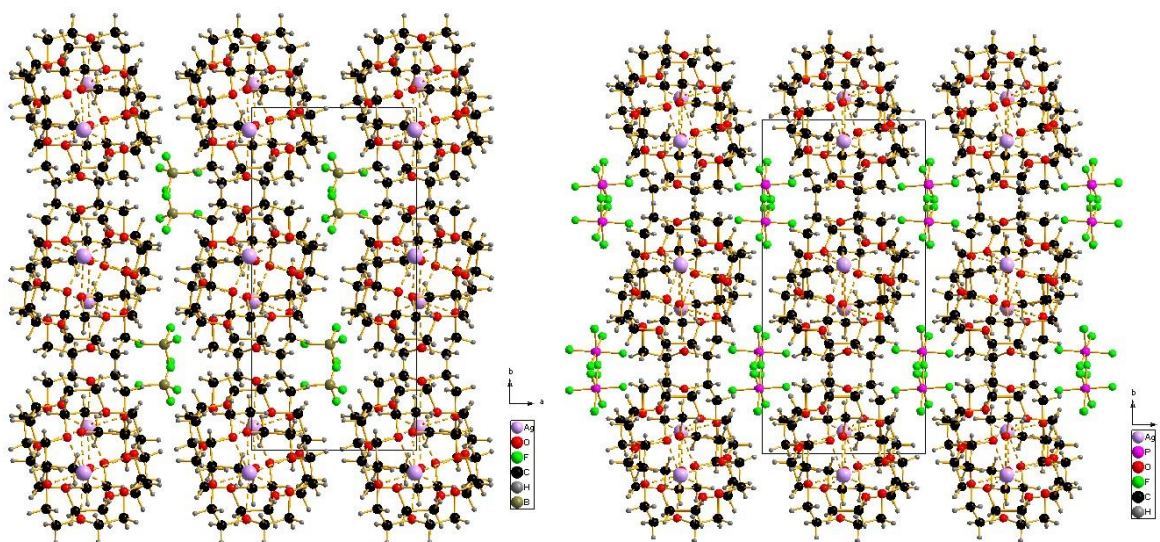


Abbildung 5.17: Gegenüberstellung der Strukturen von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ (links) und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ (rechts). Gezeigt ist jeweils die Aufsicht auf die Ketten und deren unterschiedliche Ausrichtung in Richtung [001]. Die Anionen füllen die Packungslücken.

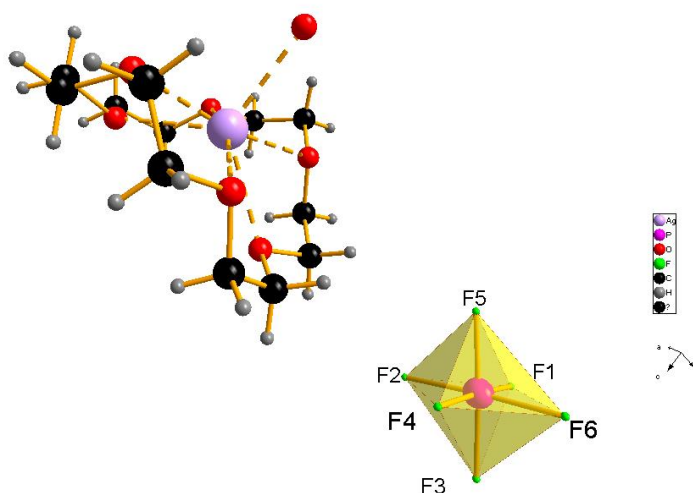


Abbildung 5.18: $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$: Leicht verzerrtes, zu 18-Krone-6 geneigte PF_6^- -Oktaeder.

Die Ansätze zeigen eine wesentlich höhere Selektivität des Einbaus von Ag^+ -Ionen in die Kronenetherstruktur als die von Lanthan(III)- oder Yttrium(III)-Ionen. Lanthan mit einem Ionendurchmesser von 276 pm hätte eigentlich etwas besser in den Hohlraum von 18-

Krone-6 gepasst, während das Yttrium-Ion aufgrund seines deutlich geringeren Ionenradius von 243 pm etwas ungünstiger als das Silber(I)-Ion ist. Das Lanthan-Ion wird wahrscheinlich aufgrund seiner höheren Oxophilie eher andere Koordinationspartner wie Wasser bevorzugen, obwohl aufgrund des Ansatzes das Verhältnis von Lanthan- zu Silber-Ionen deutlich auf der Seite des Lanthans lag. In $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ (vgl. Kapitel 5.2.8) treten $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^-$ - und $[\text{La}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Oktaeder als Gegenionen zu den koordinierten Silber-Ionen auf. Auch hier zeigt sich die höhere Selektivität der Kronenether in Bezug auf die Silber-Ionen (wobei im Falle von Benzo-15-Krone-5 der Ionenradius des Silber(I)-Ions wiederum besser für eine Besetzung des Hohlraums geeignet ist als die des Lanthan(III)-Ions).

Tabelle 5.9: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$

| Ausgewählte Bindung Ag- 18-Krone-6 | [Bindungslängen /pm] |
|---|----------------------|
| Ag1-O1 | 265,2(5) |
| Ag1-O2 | 259,9(4) |
| Ag1-O3 | 257,4(5) |
| Ag1-O4 | 272,1(5) |
| Ag1-O5 | 249,0(4) |
| Ag1-O6 | 259,1(4) |
| Ag1-O11 | 252,0(4) |
| Ausgewählte Abstände Ag-BF₄ | |
| Ag1-F1 | 565,8(7) |
| Ag1-F4 | 561,6(6) |

Tabelle 5.10: Bindungswinkel im BF_4^- - Tetraeder in $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$

| Winkel F-B-F | Winkel /° |
|--------------|-----------|
| axial | |
| F1-B-F2 | 106,9(6) |
| F1-B-F3 | 106,1(1) |
| F1-B-F4 | 108,0(2) |
| F2-B-F3 | 110,7(1) |
| F2-B-F4 | 112,7(8) |
| F3-B-F4 | 109,3(8) |

Tabelle 5.11: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$

| Ausgewählte Bindung Ag- 18-Krone-6 | Bindungslängen /pm |
|---|--------------------|
| Ag1-O1 | 251,0(5) |
| Ag1-O2 | 261,5(6) |
| Ag1-O3 | 260,6(7) |
| Ag1-O4 | 260,9(6) |
| Ag1-O5 | 261,5(6) |
| Ag1-O6 | 267,5(6) |
| Ag1-O12 | 256,7(5) |
| Ausgewählte Abstände Ag-PF₆ | |
| Ag1-F2 | 634,9(6) |
| Ag1-F4 | 656,5(8) |
| Ag1-F5 | 605,1(8) |

Tabelle 5.12: Bindungswinkel im PF_6^- - Oktaeder in $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$

| Ausgewählte Winkel F-P-F | Winkel /° |
|--------------------------|-----------|
| axial | |
| F5-P-F1 | 97,0(4) |
| F5-P-F2 | 89,4(4) |
| F5-P-F4 | 86,5(4) |
| F5-P-F6 | 89,9(3) |
| F3-P-F1 | 86,6(2) |
| F3-P-F2 | 88,9(0) |
| F3-P-F4 | 89,9(2) |
| F3-P-F6 | 88,6(9) |
| äquatorial | |
| F1-P-F2 | 89,7(4) |
| F1-P-F6 | 92,1(6) |
| F4-P-F2 | 89,5(3) |
| F4-P-F6 | 88,5(5) |

Tabelle 5.13: $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ | $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ |
|--|---|--|
| Summenformel | $\text{Ag}_2\text{H}_{72}\text{O}_{18}\text{C}_{36}\text{P}_2\text{F}_{12}$ | $\text{Ag}_2\text{H}_{72}\text{O}_{18}\text{C}_{36}\text{B}_2\text{F}_8$ |
| Molmasse / g/mol | 1297,62 | 1073,32 |
| a / pm | 928,49(1) | 897,68(1) |
| b / pm | 1928,4(4) | 1856,8(3) |
| c / pm | 1473,0(2) | 1457,76(2) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 94,69(1)$ | $\beta = 93,64(1)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 2628,4(8) | 2425,0(2) |
| Formeleinheiten | 2 | 2 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P 2_1/c$ | $P 2_1/c$ |
| Kristallform | Polyeder | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos | farblos |
| Messtemperatur /K | 293 | 293 |
| Messgerät | IPDS-II | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ | $0^\circ > \varphi > 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 | 180 |
| Belichtungszeit / min | 30 | 18 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,9210/ 0,9813 | 0,7858/ 0,9480 |
| Messbereich $2\theta/^\circ$ | 1,91 – 54,78 | 1,91 – 54,78 |
| Indexbereich $h_{\text{min/max}}$ | -11/10 | -10/10 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -22/22 | -22/22 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -17/17 | -15/17 |
| $F(000)$ | 1327,9 | 1215,9 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 0,913 | 0,906 |
| Dichte $D_x / \text{g/cm}^3$ | 1,64 | 1,62 |
| R_{int} | 0,17 | 0,12 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 31281 | 19392 |
| unabhängige Reflexe | 4617 | 4270 |
| beobachtete Reflexe | 1854 | 2475 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,051/0,159 | 0,048/0,098 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,09/0,1236 | 0,098/0,118 |
| S (alle) | 0,862 | 0,789 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 0,455 /-0,729 | 0,647/-0,703 |
| Anzahl Parameter | 318 | 300 |
| Wichtung a/b | 0,045/0,000 | 0,0687/0,000 |

5.2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie an $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$

In den Abbildungen 5.19 und 5.20 sind die unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramme von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ den aus Einkristalldaten berechneten gegenübergestellt. Trotz des relativ großen Untergrunds stimmen die einzelnen Lagen und Intensitäten der Hauptreflexe in beiden Fällen überein. Daher kann von röntgenographisch phasenreinen Produkten ausgegangen werden.

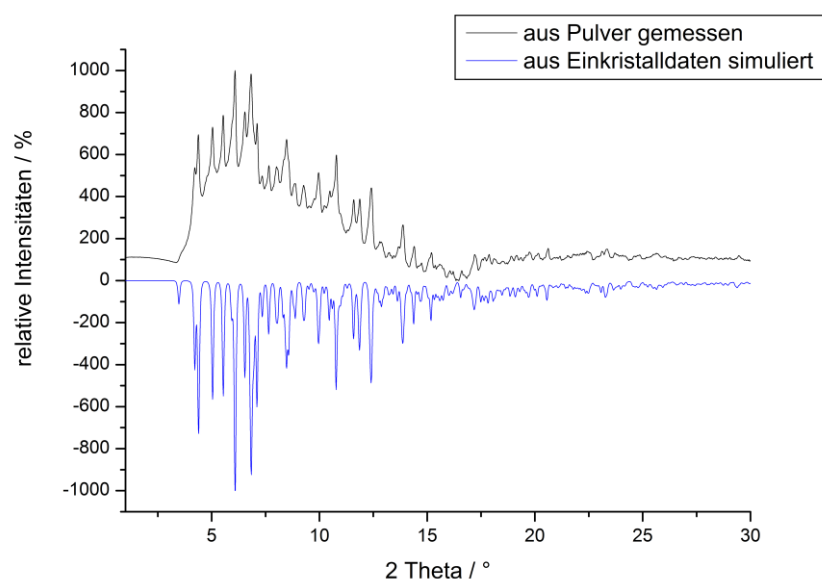


Abbildung 5.19: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

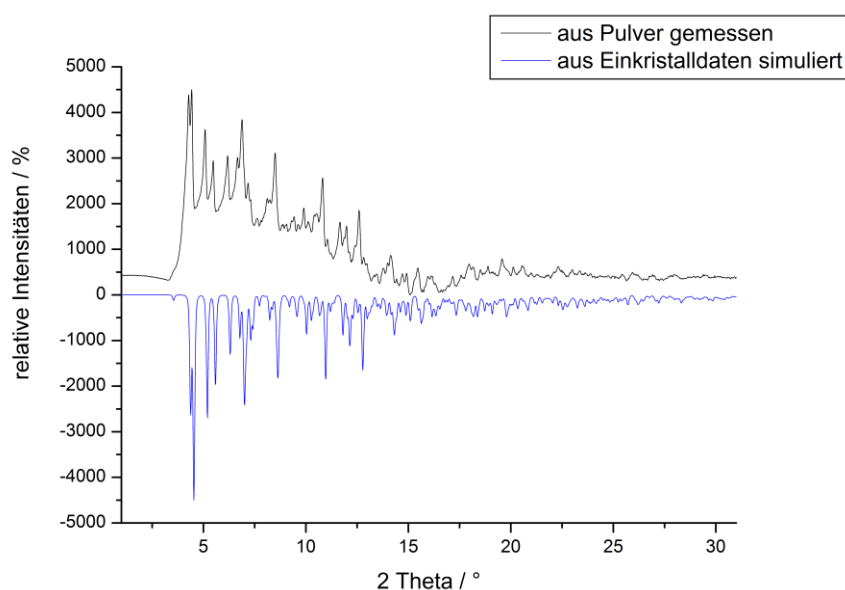


Abbildung 5.20: Gegenüberstellung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

5.2.4 IR-Spektren von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$

Die MIR-Spektren von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ unterstützen die aus Einkristalldaten erhaltenen Strukturmodelle. Hierzu wurden die jeweiligen Schwingungsspektren dem von reinem 18-Krone-6 gegenübergestellt. Die wesentlichen Banden des MIR-Spektrums können dem Kronenether 18-Krone-6 zugeordnet werden. Im Schwingungsspektrum des reinen 18-Krone-6 tritt bei $1740,8\text{ cm}^{-1}$ eine untypische Schwingungsbande auf, die in trockenem, reinem 18-Krone-6 (vgl. MIR-Spektrum von 18-Krone-6 im Anhang) und auch in den hergestellten Verbindungen nicht auftritt. Hier scheint es sich um eine Verunreinigung zu handeln.

Auffällig ist bei $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{BF}_4)_2$ die Schulter im Schwingungsspektrum bei 1054 cm^{-1} , die bei reinem 18-Krone-6 nicht auftritt. In $[\text{K}(\text{B}18\text{K}6)(\text{BF}_4)]$ tritt ebenfalls eine Schulter bei der entsprechenden Wellenzahl auf, wobei diese auch bei reinem Benzo-18-Krone-6 auftritt. Dennoch scheint es sich hierbei um eine dem Tetrafluorborat zuzuordnende Schwingung zu handeln. Die typische asymmetrische Streckschwingung des BF_4^- -Ions liegt ca. bei 1084 cm^{-1} . Da es keine starken Wechselwirkungen der Fluor-Atome mit den Wasserstoffatomen des Kronenethers gibt, ist die Schwingungsbande des BF_4^- auch nicht verbreitert. Ggf. fällt die Tetrafluorborat-Schwingung auch mit der Etherschwingung bei 1100 cm^{-1} zusammen. Im Fall von $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$ sind die typischen PF_6^- -Schwingungen identifizierbar. [54, 55, 58, 59]

Tabelle 5.14: $[\text{Ag}_2(18\text{K}6)_3](\text{PF}_6)_2$: Übersicht über die charakteristischen Banden des IR-Spektrums.

| Valenz(v)- und Deformations(δ)-Schwingungen | Infrarotbanden in Wellenzahlen / cm^{-1} |
|--|---|
| $\nu(\text{OH})$ | 3429,7 |
| $\nu(\text{C} - \text{C})$ | 963,8 |
| $\nu(\text{CH})$ | 2917,38; 2885,24 |
| $\nu(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ | 1107,3 |
| $\nu(\text{P} - \text{F})$ | 839,6; 558,5 |

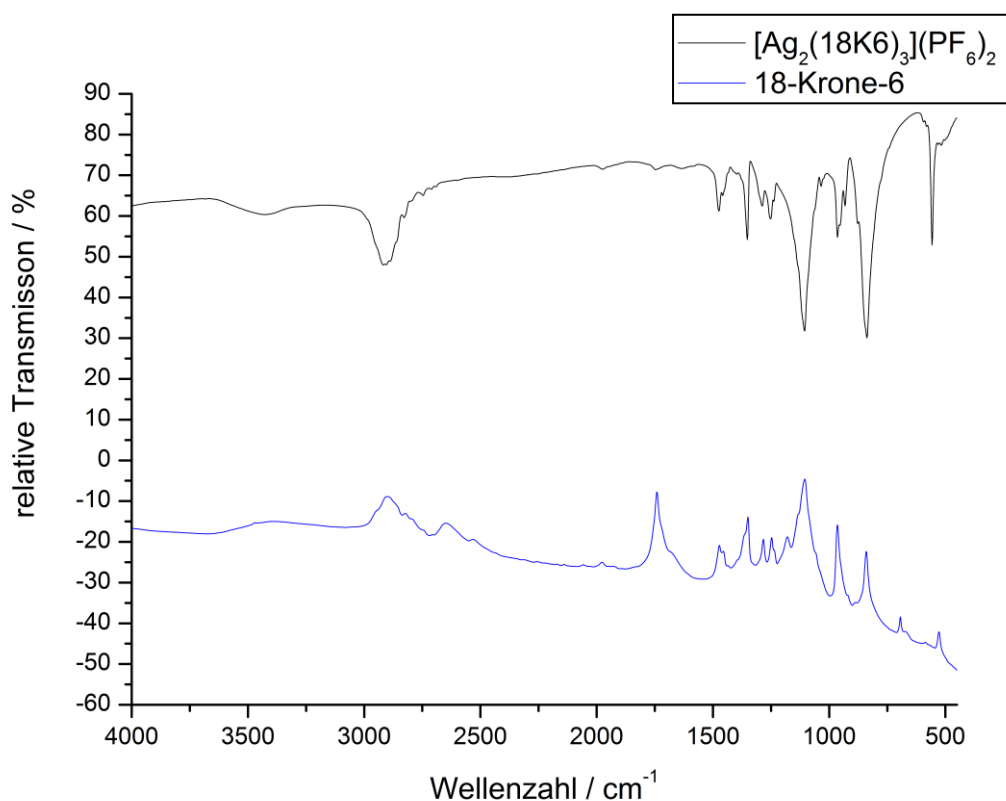


Abbildung 5.21: Gegenüberstellung der MIR-Spektren von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$ und 18-Krone-6.

IR (KBr, cm^{-1}): 3429,7 (w), 2917,4(s), 1475,5(m), 1350,5(m), 1291,2(w), 1255,2(m), 1107,3(s), 963,8(s), 839,6(s), 558,5(s)

Tabelle 5.15: $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$: Übersicht über die charakteristischen Banden des IR-Spektrums.

| Valenz(v)- und Deformations(δ)-Schwingungen | Infrarotbanden in Wellenzahlen / cm^{-1} |
|--|---|
| v (OH) | 3428,7 |
| v (C – C) | 963,8 |
| v (CH) | 2904,1; 2889,9 |
| v (C – O – C) | 1104,2; 1055,54 |
| v (B – F) | 1054; (1100 verdeckt) |

IR (KBr, cm^{-1}): 3428,7 (m), 2904,1(s), 2889,9(s), 1477,8(m), 1352,7(m), 1286,4(w), 1253,6(w), 1104,2(s), 1054,6(sh), 963,8(m), 837,3(m), 520,1(w)

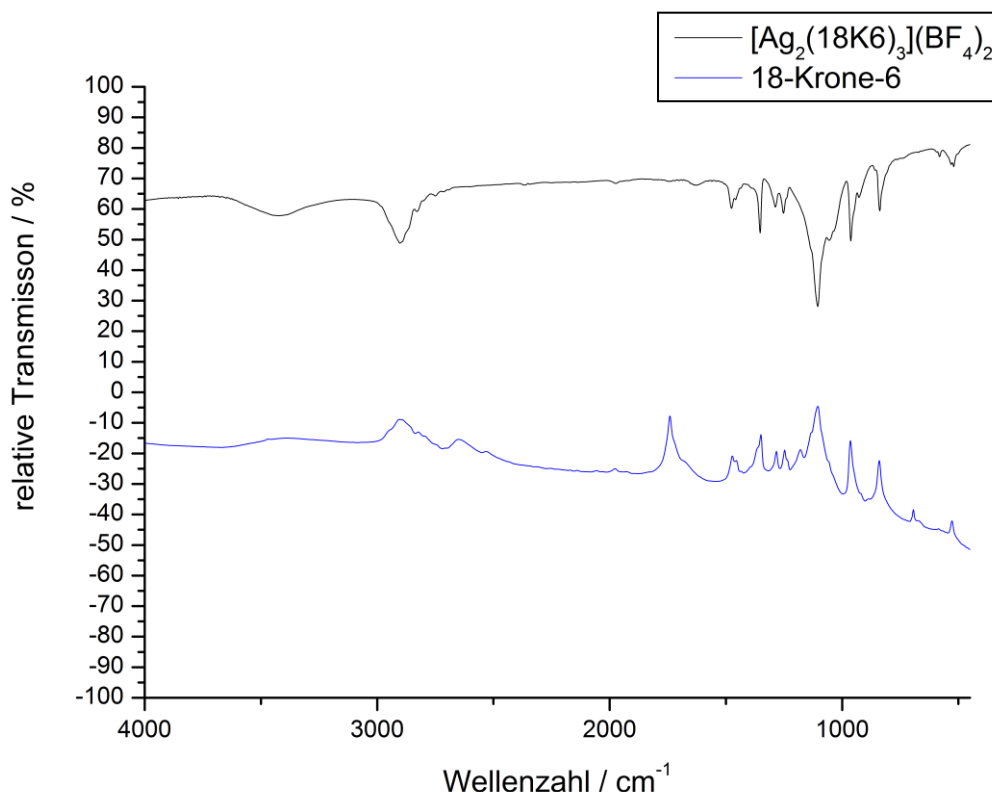


Abbildung 5.22: Gegenüberstellung der MIR-Spektren von $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und 18-Krone-6.

5.2.5 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$

$[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$ wird durch Lösen von 0,3 mmol (0,025 g) Silbertriflat, 0,1 mmol (0,077 g) Lanthanchlorid und 0,125 mol (0,0275 g) 15-Krone-5 in 30 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Der entstehende Silberchlorid-Niederschlag wurde abfiltriert. Nach einer Woche wurde die Lösung erneut gefiltert und damit von Silberchlorid befreit. Innerhalb von drei Woche konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

5.2.6 Kristallstruktur von $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$

$[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/m$ (Nr. 11) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Strukturmotiv ist ein von 15-Krone-5 koordiniertes Silber-Ion, das zusätzlich von zwei Sauerstoffatomen des Triflat-Gegenions koordiniert wird. Das Ag^+ -Ion liegt dabei knapp über dem Hohlraum von 15-Krone-5. Die

Ursache liegt im etwas zu großen Ionendurchmesser von Ag^+ (252 pm) im Verhältnis zum Durchmesser des Kronenetherhohlraums (170 – 220 pm). Da Q deutlich kleiner ist als eins, wäre eine Sandwichbildung möglich gewesen. Allerdings wird dies durch die Koordination des Triflats verhindert. Die $\text{O}_{15\text{K5}}\text{-Ag}^+$ -Abstände liegen im Bereich zwischen 250(1) pm und 256(1) pm. Das Silber-Ion ist damit siebenfach koordiniert.

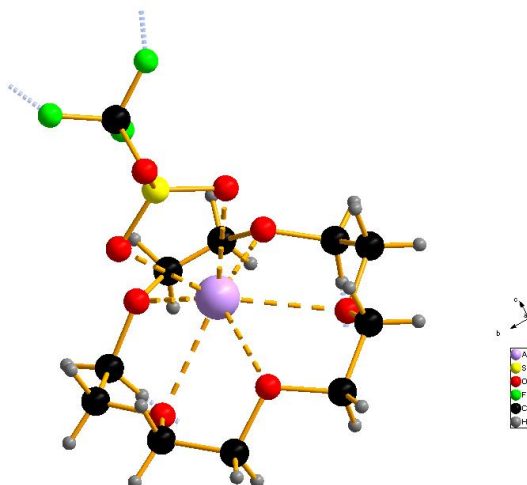


Abbildung 5.23: $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$: Koordinationseinheit aus einem Ag^+ -Ion, einem 15-Krone-5-Liganden und einem Triflat-Gegenion.

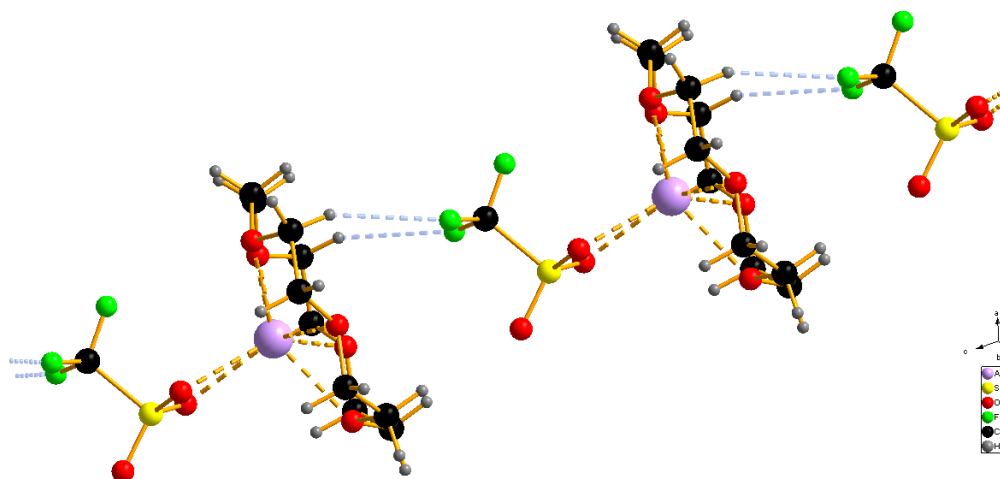


Abbildung 5.24: $[\text{Ag}(15\text{K5})\text{Triflat}]$: Assoziation zweier Koordinationseinheiten über die Triflat-HC-Wechselwirkung. Die Lage des Ag^+ -Ions oberhalb der Ausgleichsebene der Kronenether-Sauerstoffatome ist zu erkennen.

Zwei Fluoratome des Triflats liegen in assoziativem Abstand zu Wasserstoffatomen der nächsten in Richtung [001] liegenden Koordinationseinheit. Der C-H-F-C-Abstand liegt bei 286(1) pm. Über diese schwachen assoziativen Wechselwirkungen werden die Koordinationseinheiten in Richtung [001] zu Ketten verknüpft. Die einzelnen Koordinationseinheiten liegen dabei deckungsgleich hintereinander.

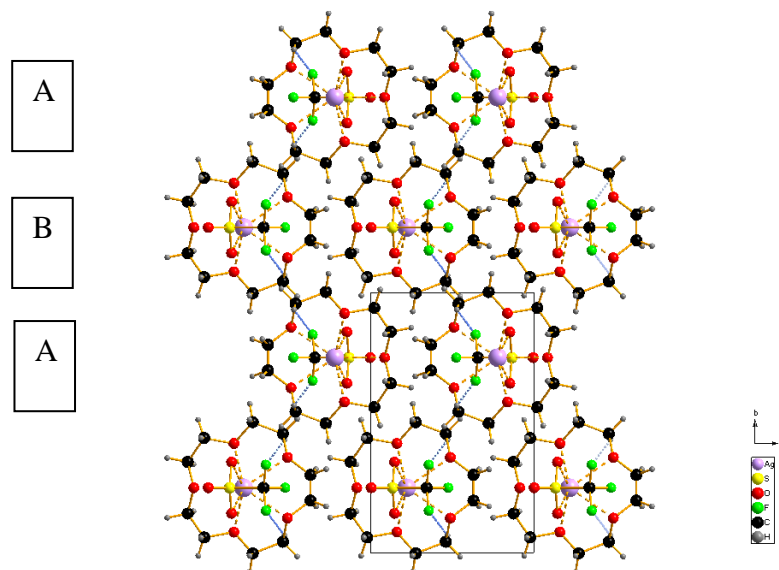


Abbildung 5.25: $[\text{Ag}(\text{15K5})\text{Triflat}]$: Aufsicht auf die durch Ketten in Richtung [001] gebildeten Schichten in der a/c -Ebene. Stapelung der Schichten in Richtung [010] mit der Schichtfolge ABA.

In Richtung [100] liegen die Ketten ebenfalls deckungsgleich nebeneinander und bilden so Schichten in der a/c -Ebene. Zwischen den Ketten liegen die kürzesten H-H-Abstände (H2B-H5B) bei 259(1) pm. Die Schichten sind in Richtung [010] mit der Schichtfolge ABA gestapelt. Auf diese Weise liegen die Ketten der folgenden Schicht jeweils über den Lücken der vorhergehenden Schicht, und es wird eine dichtere Packung erreicht. Zusätzlich sind die Ketten der unterschiedlichen Schichten antiparallel ausgerichtet, so dass die weniger voluminösen Triflationen jeweils über und unter den Kronenethern der mittleren Schicht liegen. Der kürzeste C-H- $\text{O}_{\text{Triflat}}$ -Abstand liegt bei 284,9(9) pm.

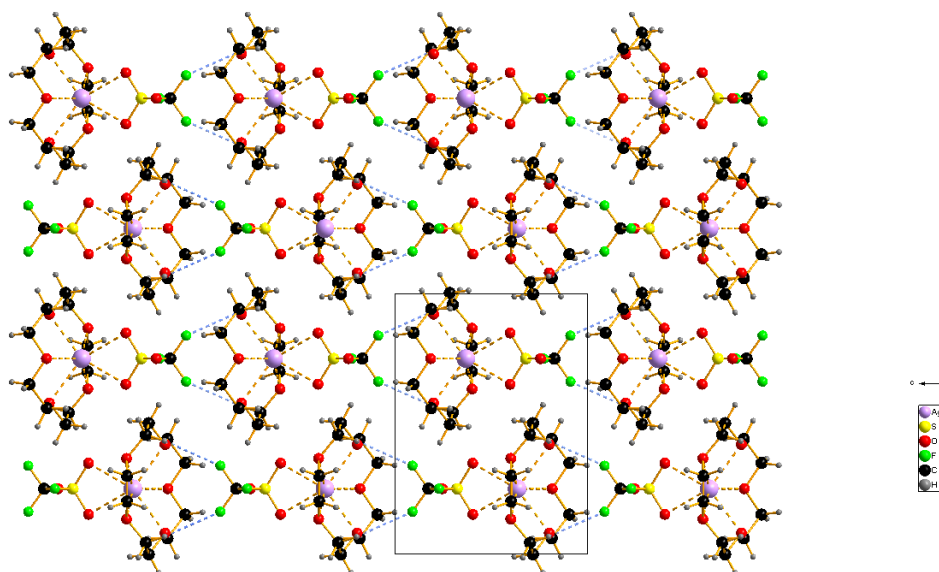


Abbildung 5.26: $[\text{Ag}(\text{15K5})\text{Triflat}]$: Antiparallele Ketten in Richtung $[001]$ in unterschiedlichen Schichten. Dabei liegen die Kronenether einer Schicht jeweils über den Triflat-Ionen der nächsten Schicht. Zu bedenken ist die Versetzung der Ketten in Richtung $[100]$. Auf diese Weise entsteht eine möglichst dichte Packung.

Tabelle 5.16: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ag}(\text{15K5})\text{Triflat}]$.

| Ausgewählte Bindung Ag- 15-Krone-5 | Bindungslängen /pm |
|---------------------------------------|--------------------|
| Ag01-O1 | 249,5(8) |
| Ag01-O003 | 253,3(9) |
| Ag01-O004 | 255,3(9) |
| Ausgewählte Bindung Ag-Triflat | |
| Ag01-O100 | 266,2(1) |

Tabelle 5.17: [Ag(15K5)Triflat]: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | [Ag(15K5)Triflat] |
|---|---|
| Summenformel | AgH ₂₀ O ₈ C ₁₁ F ₃ S |
| Molmasse / g/mol | 476,9 |
| a / pm | 789,7(3) |
| b / pm | 1212,7(3) |
| c / pm | 931,0(3) |
| Winkel α β γ / ° | $\beta = 106,35(4)$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 855,5(5) |
| Formeleinheiten | 2 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /m |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur /K | 293 |
| Messgerät | IPDS-I |
| Messgeometrie | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 100 |
| Belichtungszeit / min | 12 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| T _{min/max} | 0,7396/ 0,8670 |
| Messbereich 2 θ /° | 3,8 - 56,3 |
| Indebereich h _{min/max} | -9/9 |
| k _{min/max} | -14/14 |
| l _{min/max} | -11/11 |
| F(000) | 480 |
| Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹ | 1,367 |
| Dichte Dx /g/cm ³ | 1,85 |
| R _{int} | 0,24 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 6126 |
| unabhängige Reflexe | 1588 |
| beobachtete Reflexe | 553 |
| σ -Schranke | >2 σ (I) |
| R ₁ (beob./alle) | 0,06/0,169 |
| wR ₂ (beob./alle) | 0,128/0,156 |
| S (alle) | 0,715 |
| $\Delta\rho_{\min/\max}$ / 10 ⁶ e*pm ⁻³ | 0,764/ -1,229 |
| Anzahl Parameter | 119 |
| Wichtung a/b | 0,0312/0,0000 |

5.2.7 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von

[Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)]

[Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)] wird durch Lösen von 0,125 mmol (0,021 g) Silbernitrat, 0,125 mmol (0,0504 g) Lanthannitrat und 0,125 mmol (0,0375 g) Benzo15-Krone-5 in 20 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Die Mischung wurde 100 Minuten gerührt. Nach einer Woche wurde die Lösung gefiltert und damit von Silber befreit. Innerhalb von vier Wochen konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

5.2.8 Beschreibung der Kristallstruktur von

[Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)]

[Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C c (Nr. 9) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Neben den dimeren Komplex-Kationen [Ag₂(B15K5)₂]²⁺ liegen die Komplex-Anionen [La(NO₃)₅(H₂O)]²⁻ vor. Die Silber-Ionen liegen dabei aufgrund ihres etwas zu großen Durchmessers (252 pm im Verhältnis zum Kronenether, 170 – 220 pm) etwas oberhalb der Ausgleichsebene von Benzo-15-Krone-5 und werden von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert, die dazu in Richtung der Silber-Ionen aus der Ausgleichsebene gedreht sind. Die Koordinationssphäre der Silber-Ionen wird durch das π -Elektronensystem des ankondensierten Benzolrings des anderen Kronenethers des Dimers durch eine η^2 -Koordination erweitert. Die Abstände der Sauerstoffatome der Kronenether und der Silber-Ionen liegen zwischen 236,3(5) pm und 261,8(7) pm. Die Kohlenstoffatome des Benzolrings liegen in Abständen zwischen 239,7(1) pm und 276,3(8) pm. Die Bildung von entsprechenden Dimeren unter Ausbildung einer η^2 -Koordination der Benzolringe tritt in Anwesenheit von schwach koordinierenden Liganden häufiger auf. Eine Koordination der stärker koordinierenden Nitrat-Ionen wird in diesem Fall durch die Bildung des Komplex-Anions [La(NO₃)₅(H₂O)]²⁻ verhindert. [23]

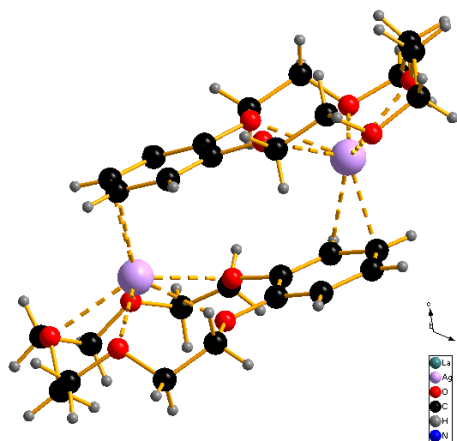


Abbildung 5.27: $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$: Dimer aus zwei Silber-Ionen und zwei Benzo-15-Krone-5-Molekülen. Die Koordinationssphäre wird zusätzlich durch eine η^2 -Koordination erweitert.

Die $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Koordinationseinheiten, in denen das La^{3+} -Ion von fünf Nitrat-Ionen und einem Wassermolekül koordiniert wird, bilden Gegenionen zu den Silber-Dimeren. Die Nitrat-Ionen koordinieren dabei chelatisierend, wodurch eine Koordinationszahl von 11 erreicht wird. Dabei ist das La^{3+} -Ion quasi-oktaedrisch umgeben; die einzelnen Oktaeder sind über Wasserstoffbrückenbindungen (O-O-Abstand: 278,37(4) pm) zu Ketten entlang [001] verknüpft. Die Abstände liegen im Bereich zwischen 251 pm und 264 pm. Die Ausrichtung der Koordinationseinheiten wechselt dabei in Richtung [001] ab, so dass jedes zweite Oktaeder wieder identisch ist.

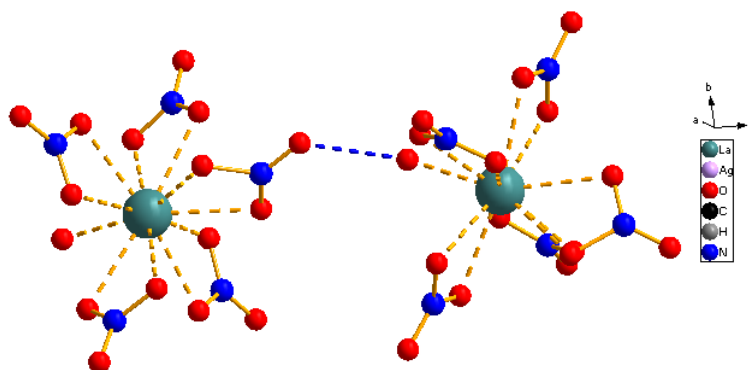


Abbildung 5.28: $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$: Koordinationssphäre der La^{3+} -Ionen, die durch drei chelatisierend koordinierende Nitrat-Ionen und ein Wassermolekül gebildet wird. Die „Oktaeder“ sind dabei über Wasserstoffbrückenbindungen (blau) verbunden.

Die Dimeren liegen ebenfalls in Richtung [001] deckungsgleich hintereinander und werden ansonsten in allen Richtungen von $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexen umgeben, so dass sie in den Räumen zwischen den verknüpften $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Anionen liegen. Der Abstand zwischen zwei Dimeren beträgt über 300 pm, so dass nicht von einer Wechselwirkung ausgegangen wird. In Richtung [100] liegen die Dimeren ebenfalls deckungsgleich, wobei sie wie beschrieben von den $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Anionen getrennt werden. Das Gleiche gilt in Richtung [010]. Die Sauerstoff-Atome der Nitrat-Liganden liegen dabei in Abständen von 257 pm bis über 300 pm zu den nächsten Wasserstoffatomen der Kronenether. Die Nitrat-Liganden der $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Anionen ragen jeweils etwas zwischen die Dimere (vgl. Abbildung 5.30).

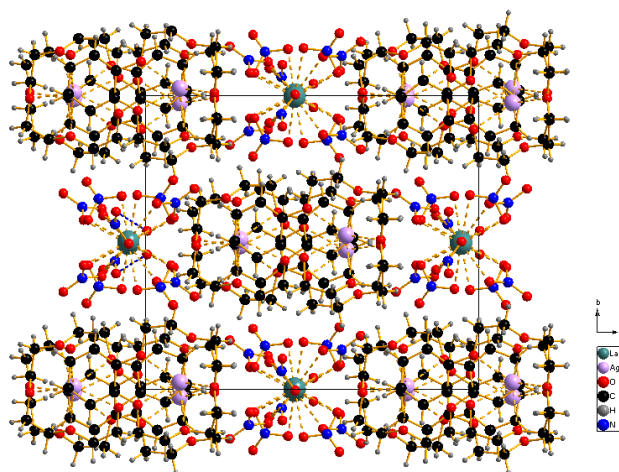


Abbildung 5.29: $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$: Aufsicht auf die in Richtung c verknüpften $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexe und die Dimeren. In den freien Räumen zwischen den Oktaeder-Ketten liegen die Silber-Dimere und werden von den Gegenionen umgeben.

Das Silber-Ion ist, wie oben bereits beschrieben, etwas zu groß (252 pm) für den Hohlraum von Benzo-15-Krone-5 (bis 220 pm), weshalb es oberhalb der Ausgleichsebene liegt. Dennoch ist es im Vergleich zum dreiwertigen Lanthan bevorzugt, dessen Durchmesser noch deutlich größer ist (272 pm). Zudem bevorzugt das La^{3+} -Ion entsprechend des HSAB-Prinzips das deutlich härtere Nitrat-Ion als Liganden. Zur Ausbildung der Dimere muss ein Ligandenaustausch stattgefunden haben, bei dem die Nitrat-Ionen des Silbernitrats gegen Benzo-15-Krone-5 ausgetauscht wurden. Die überschüssigen Nitrat-Ionen koordinieren daraufhin das Lanthan-Ion.

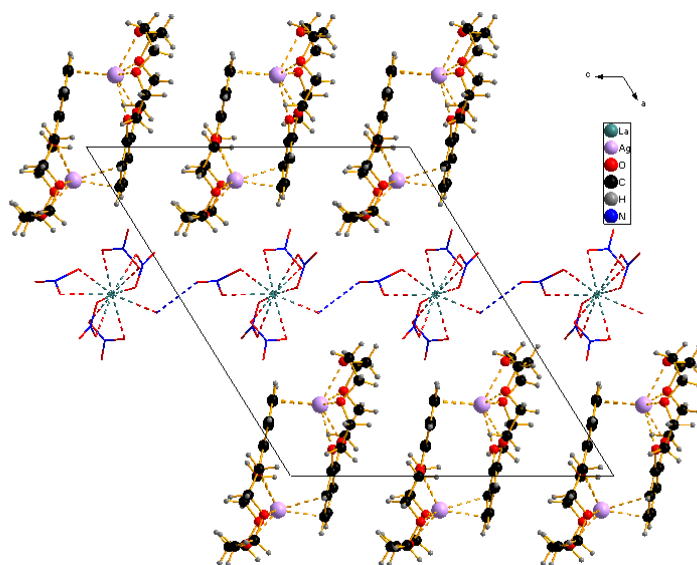


Abbildung 5.30: $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$: Dimere liegen in Richtung c deckungsgleich hintereinander. Außerdem sind sie in Richtung $[100]$ um den Translationsvektor versetzt. Die $[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexe sind nur dünn gezeichnet.

Tabelle 5.18: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$.

| Ausgewählte Bindung Ag-B15K5 | Bindungslängen /pm |
|------------------------------|--------------------|
| Ag2-O1 | 261,8(7) |
| Ag2-O2 | 256,0(4) |
| Ag2-O3 | 236,3(5) |
| Ag2-O4 | 252,9(4) |
| Ag2-O5 | 259,2(4) |
| Ag1-O101 | 258,9(4) |
| Ag1-O102 | 249,4(4) |
| Ag1-O103 | 253,4(5) |
| Ag1-O104 | 248,2(5) |
| Ag1-O105 | 260,6(7) |
| Ausgewählte Abstände Ag-CH | |
| Ag1-C12 | 272,7(9) |
| Ag1-C13 | 243,4(7) |
| Ag2-C111 | 276,3(8) |
| Ag2-C112 | 239,8(7) |

Tabelle 5.19: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$.

| Ausgewählte Bindungen La-NO ₃ ⁻ / H₂O | Bindungslängen /pm |
|---|--------------------|
| La1-O11 | 262,3(4) |
| La1-O12 | 261,3(4) |
| La1-O23 | 262,3(4) |
| La1-O21 | 262,8(4) |
| La1-O31 | 267,5(4) |
| La1-O32 | 266,7(4) |
| La1-O41 | 261,0(5) |
| La1-O42 | 262,0(5) |
| La1-O51 | 251,6(2) |
| La1-O52 | 264,2(2) |
| La1-O911 | 254,7(4) |

Tabelle 5.20: $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ |
|--|---|
| Summenformel | $\text{Ag}_2\text{H}_{42}\text{O}_{26}\text{C}_{28}\text{LaN}_5$ |
| Molmasse / g/mol | 1218,44 |
| a / pm | 19,8340(7) |
| b / pm | 1493,88(6) |
| c / pm | 11647,40(5) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 121,746(2)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 4150,9(3) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C c$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-II |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ$, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 180 |
| Belichtungszeit / min | 6 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,3988/ 0,7065 |
| Messbereich $2\theta / ^\circ$ | 1,82 – 26,82 |
| Indexbereich $h_{\text{min/max}}$ | -25/25 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -18/18 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -20/20 |
| $F(000)$ | 2408 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 2,044 |
| Dichte $D_x / \text{g/cm}^3$ | 1,95 |
| R_{int} | 0,0669 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 31003 |
| unabhängige Reflexe | 8540 |
| beobachtete Reflexe | 8299 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,0331/0,034 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,089/0,0903 |
| S (alle) | 0,984 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 1,064/-1,192 |
| Anzahl Parameter | 548 |
| Wichtung a/b | 0,0599/8,4779 |

5.2.9 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von [Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂]

[Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂] wird durch Lösen von 0,3 mmol (0,077 g) Silbertriflat, 0,1 mmol (0,02 g) Yttriumchlorid und 0,25 mmol (0,08 g) Benzo18-Krone-6 in 20 ml Tetrahydrofuran dargestellt. Die Mischung wurde 130 Minuten gerührt und der entstehende Silberchlorid-Niederschlag abfiltriert. Nach einer Woche wurde die Lösung gefiltert und damit von Silberchlorid befreit. Innerhalb von vier Wochen konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

5.2.10 Beschreibung der Kristallstruktur von [Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂]

[Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2₁/c (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das grundlegende Strukturmotiv ist ein Dimer aus zwei von Benzo-18-Krone-6 koordinierten Silber(I)-Ionen. Dabei liegt ein Ag⁺-Ion jeweils im Hohlraum eines Benzo-18-Krone-6-Liganden und wird von fünf Sauerstoffatomen in Abständen zwischen 264,6(9) pm und 273,5(8) pm direkt koordiniert. Das sechste Sauerstoffatom ist mit einem Abstand von 293(1)pm zwar deutlich weiter entfernt, aber durch die Drehung der Kronenetherecke aus der Ausgleichsebene zum Silber-Ion ausgerichtet, was zumindest für eine schwache Koordination spricht. Zusätzlich wird das Silber-Ion jeweils vom Sauerstoffatom eines Triflat-Gegenions im Abstand von 241(1) pm koordiniert. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre der Silber-Ionen durch eine η²-Koordination (ca. 270 pm) des Benzolrings des anderen Benzo-18-Krone-6-Liganden, wodurch die Dimerisierung zustande kommt. Es ergibt sich so eine Koordinationszahl von 9 (6+3).

Aufgrund des Inversionszentrums sind jeweils die Kronenethereinheiten eines Dimers kristallographisch identisch. Die entsprechenden, identischen Dimere mit dem kristallographisch gleichen Silber-Ion liegen sowohl in Richtung [100] als auch in Richtung [010], also in der a/b-Ebene, deckungsgleich hintereinander. In Richtung [001] ist jede zweite Lage wieder identisch, während die jeweils benachbarte Lage vom kristallographisch unterschiedlichen Silber-Ion ausgemacht wird. Aufgrund der Lage der Dimere erscheint ein „wellenförmiger“ Verlauf vorzuliegen, wobei die Dimeren der unterschiedlichen Lagen entgegengesetzt ausgerichtet sind. Die unterschiedlichen Lagen der Dimeren in Richtung

[001] liegen zudem nicht nebeneinander, sondern sind in Richtung [100] um den halben Translationsvektor versetzt.

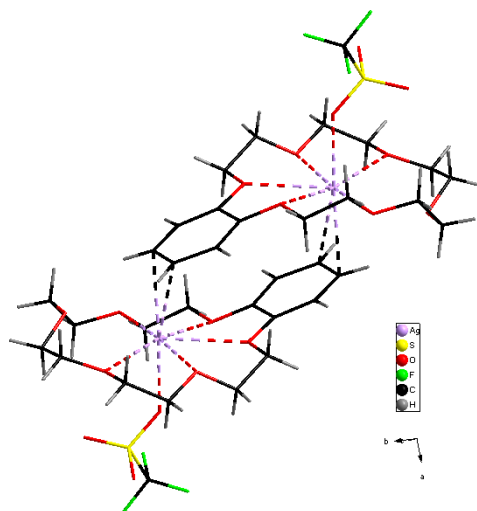


Abbildung 5.31: Darstellung der grundlegenden Koordinationseinheit in $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$.

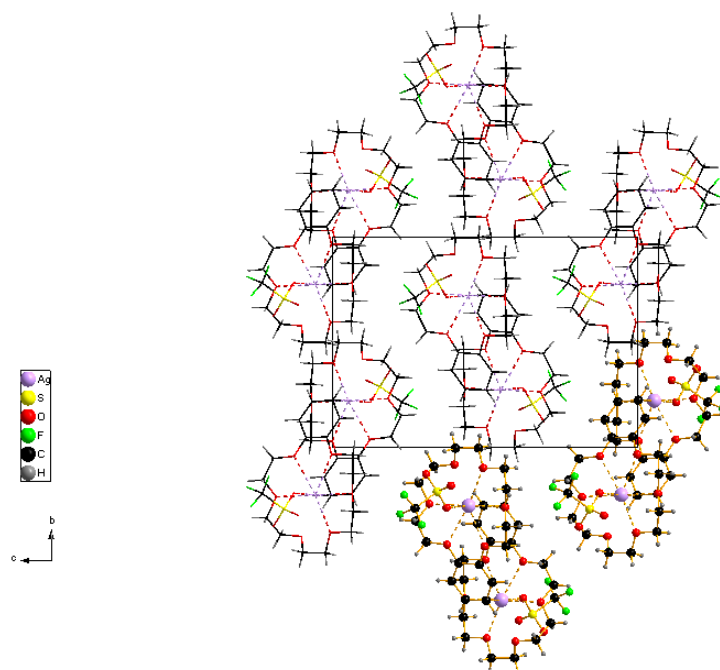


Abbildung 5.32: $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$: Kristallographisch unterschiedliche Silber(I)-Lagen und deren Ausrichtung. Jede zweite Lage in Richtung [001] ist wieder identisch.

Durch die Versetzung in Richtung [100] wird eine dichtere Packung erreicht. Zudem liegen die unpolare CF_3 -Gruppen der Triflate in Abständen um 270 pm zu den Kronenethern der benachbarten Lagen.

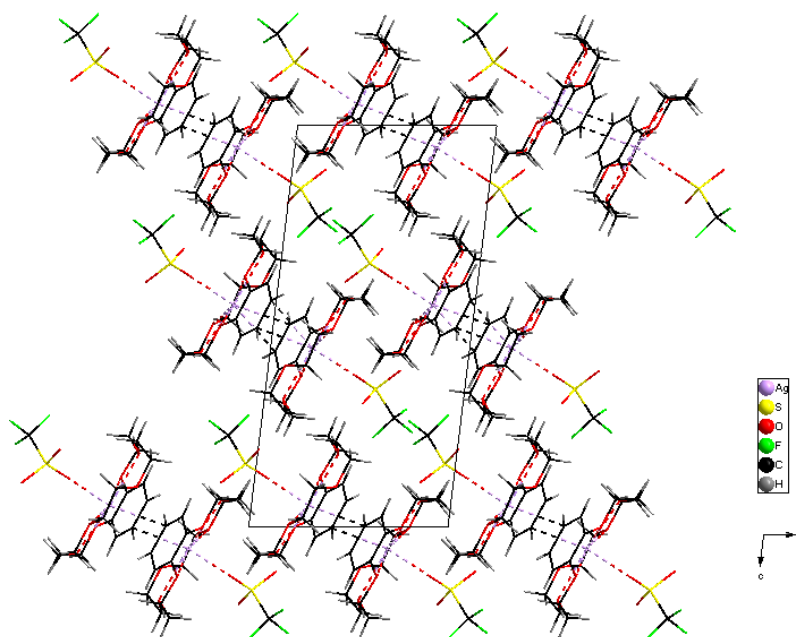


Abbildung 5.33: $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$: Die in Richtung c alternierenden Lagen der Dimere sind in Richtung a jeweils um den halben Translationsvektor verschoben. Auf diese Weise wird eine dichte Packung erreicht und die unpolaren CF_3 -Gruppen liegen in assoziativem Abstand zu den CH_2 -Gruppen der Kronenether der benachbarten Lage.

Anders als in $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ ist das Silber-Ion hier etwas zu klein für die Kavität von Benzo-18-Krone-6, so dass genügend Raum für die Koordination durch das Triflat-Ion bleibt. Die Dimerisierung wird in beiden Fällen über eine η^2 -Koordination des Benzolrings realisiert, wie es für Silberverbindungen mit Kronenethern, die Benzolringe enthalten, typisch ist. [23]

Auch in dieser Struktur ist die Einlagerung des einwertigen Silber-Ions gegenüber dem Seltenerd-Ion (hier Yttrium) bevorzugt, obwohl die Yttrium-Konzentration deutlich höher war. Das Ag^+ -Ion passt aufgrund seines etwas größeren Durchmessers besser in den Hohlraum von Benzo-18-Krone-6, während Y^{3+} , wie in den anderen Kapiteln gezeigt, eher eine Koordination über Wassermoleküle bevorzugt. Daher entspricht das Ergebnis den bisherigen Tendenzen. Die Qualität und Größe des untersuchten Kristalls führten zu einem mäßigen Datensatz, was sich in den schlechten Gütefaktoren äußert.

Tabelle 5.21: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$.

| Ausgewählte Bindung Ag-B18K6 | Bindungslängen /pm |
|--|---------------------------|
| Ag1-O1 | 270,9(9) |
| Ag1-O2 | 268,1(1) |
| Ag1-O3 | 262,9(1) |
| Ag1-O4 | 292,1(9) |
| Ag1-O5 | 273,2(1) |
| Ag1-O6 | 273,5(8) |
| Ag1-C15 | 272,9(2) |
| Ag2-O101 | 273,5(8) |
| Ag2-O102 | 272,5(9) |
| Ag2-O103 | 292,9(9) |
| Ag2-O104 | 264,6(9) |
| Ag2-O105 | 268,5(1) |
| Ag2-O106 | 270,6(9) |
| Ag2-C114 | 270,3(2) |
| Ausgewählte Abstände Ag-Triflat | |
| Ag1-O303 | 240,9(1) |
| Ag2-O202 | 242,5(1) |

Tabelle 5.22: $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2(\text{Triflat})_2]$ |
|--|--|
| Summenformel | $\text{Ag}_2\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{C}_{34}\text{S}_2\text{F}_6$ |
| Molmasse / g/mol | 1138,58 |
| a / pm | 912,39(1) |
| b / pm | 1275,75(2) |
| c / pm | 1860,6(3) |
| Winkel $\alpha \beta \gamma / ^\circ$ | $\beta = 96,92(2)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 2150,0(6) |
| Formeleinheiten | 2 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P 2_1/c$ |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-I |
| Messgeometrie | $0^\circ > \varphi > 200^\circ, \Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 125 |
| Belichtungszeit / min | 20 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| $T_{\text{min/max}}$ | 0,3838/ 0,7754 |
| Messbereich $2\theta / ^\circ$ | 1,82 – 26,82 |
| Indexbereich $h_{\text{min/max}}$ | -9/9 |
| $k_{\text{min/max}}$ | -15/15 |
| $l_{\text{min/max}}$ | -22/22 |
| $F(000)$ | 1152 |
| Absorptionskoeffizient / mm^{-1} | 1,107 |
| Dichte $D_x / \text{g/cm}^3$ | 1,76 |
| R_{int} | 0,2659 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 19419 |
| unabhängige Reflexe | 7122 |
| beobachtete Reflexe | 2307 |
| σ -Schranke | $>2\sigma(I)$ |
| R_1 (beob./alle) | 0,0714/0,18 |
| wR_2 (beob./alle) | 0,164/0,1968 |
| S (alle) | 0,691 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^6 \text{ e}^*\text{pm}^{-3}$ | 1,521/-1,844 |
| Anzahl Parameter | 560 |
| Wichtung a/b | 0,0472/0,0000 |

5.2.11 Darstellung, Eigenschaften und Analyse von

$[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$

Bei der Darstellung von $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ werden 0,25 mmol (0,01 g) Natriumhydroxid in 20 ml einer gesättigten, ethanolischen Silbertrifluoracetatlösung gelöst und einige Tropfen Trifluoressigsäure in Dichlormethan hinzugegeben. Die Lösung wird anschließend 2 Stunden gerührt, bevor 0,25 mmol (0,09 g) in Ethanol gelöster Benzo-18-Krone-6 hinzugegeben werden und erneut für eine Stunde gerührt wird. Nach einer Woche wurde die Lösung wegen eines sich bildenden Silberspiegels abdekantiert. Nach vier weiteren Wochen konnten durch isothermes Verdampfen für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

5.2.12 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$

$[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 13) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur liegt neben dem Komplex-Kation $[\text{Na}(\text{B18K6})]^+$ das Komplex-Anion $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]^{2-}$ vor, wobei beide über die Liganden zu Ketten verbrückt werden. Das Natrium-Ion liegt in der Kavität von Benzo-18-Krone-6 und wird durch die Sauerstoffatome in Abständen zwischen 254(1) pm bis 299(1) pm koordiniert, wobei der letztgenannte Abstand für eine Koordination zu lang erscheint. Da das Na^+ -Ion deutlich zu klein für den Kronenetheroholraum ist, ist dieser leicht verzerrt. Über und unter der Ausgleichsebene liegen zwei weitere, koordinierende Tfa-Sauerstoffatome in Abständen von 244(1) und 241(1) pm. Diese Sauerstoffatome koordinieren jeweils gleichzeitig ein Ag^+ -Ion. Die Silber-Ionen werden in den $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ -Einheiten von drei Tfa verbrückt – von denen zwei ebenfalls an Na^+ koordinieren –, so dass jedes Silber-Ion von drei Sauerstoffatomen der Trifluoracetate in Abständen von 231,6(5) bis 238,7(6) pm bzw. 225,9(5) pm bis 242,3(6) pm koordiniert wird. Die entfernteren Sauerstoffatome der Trifluoracetate liegen in Abständen von 296(1) pm bis 392(1) pm. Zusätzlich wird jedes Silber-Ion noch von einem Sauerstoffatom des benachbarten Kronenethers in Abständen von 261(1) pm und 255(1) pm koordiniert. Die Koordinationszahl der Silber-Ionen beträgt demnach 4. Das Koordinationspolyeder kann aufgrund der Bindungswinkel (vgl. Tabelle 5.23) und der Lage der Silber-Ionen im Koordinationspolyeder als verzerrt trigonalpyramidal oder verzerrt tetraedrisch angesehen werden (vgl. Abb. 5.35). Die Silber-Ionen

liegen in den $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ -Einheiten in Abständen von 291,5(2) (Ag01-Ag01) und 296,5(1) (Ag02-Ag02) pm. Die $\text{Ag}^+ \text{--} \text{Na}^+$ -Abstände liegen dabei über 360 pm. Der $\text{O}_{301}\text{--Na--O}_3$ -Bindungswinkel liegt bei 79,6(2)° und der $\text{O}_{202}\text{--Na--O}_2$ -Bindungswinkel liegt bei 78,9(2)°.

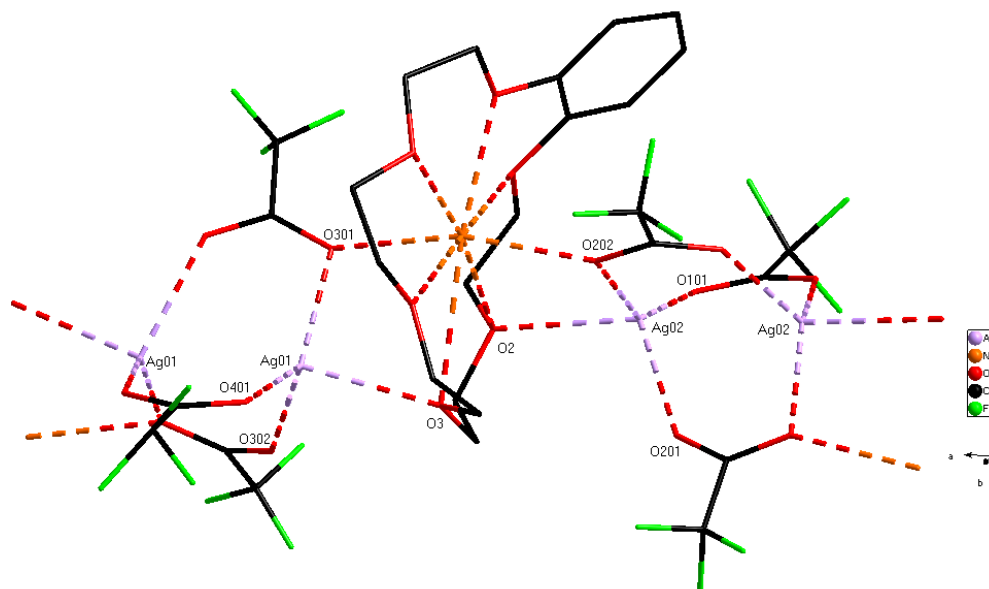


Abbildung 5.34: $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$: Grundlegende $[\text{Na}(\text{B18K6})]^+$ - und $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]^-$ -Koordinations-einheiten, die über die Liganden verbrückt werden.

Insgesamt liegen zwei kristallographisch unterschiedliche $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ -Einheiten vor, die an der Lage der Benzolsubstituenten von Bezno-18-Krone-6 zu erkennen sind, welche einmal zu und einmal von den $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ -Einheiten weg ausgerichtet sind. Auf diese Weise werden Ketten der verbrückten Koordinations-einheiten in Richtung $[100]$ gebildet, wobei sich die unterschiedlichen $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ -Einheiten abwechseln. (vgl. Abb. 5.35)

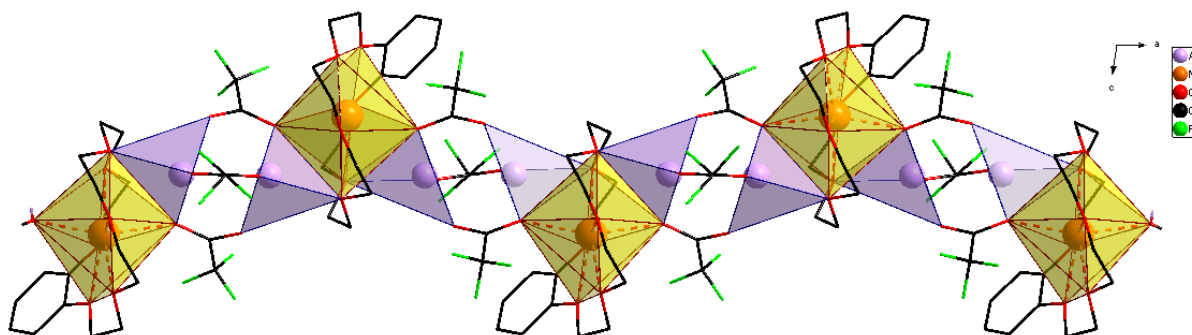


Abbildung 5.35: $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$: Schematische Ansicht der durch verbrückte $[\text{Na}(\text{B18K6})]^+$ - und $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]^-$ -Einheiten in Richtung $[100]$ gebildeten Ketten. Die unterschiedlichen $[\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]^-$ -Einheiten sind an der Lage der Benzolringe zu erkennen.

Die Ketten aus den ligandenverknüpften Koordinationseinheiten liegen in Richtung [001] deckungsgleich im Abstand des Translationsvektors nebeneinander. In Richtung [010] liegen die Ketten im Abstand des halben Translationsvektors und sind zusätzlich um den halben Translationsvektor in Richtung [001] versetzt, so dass sie „auf Lücke“ liegen. (Abb. 5.36)

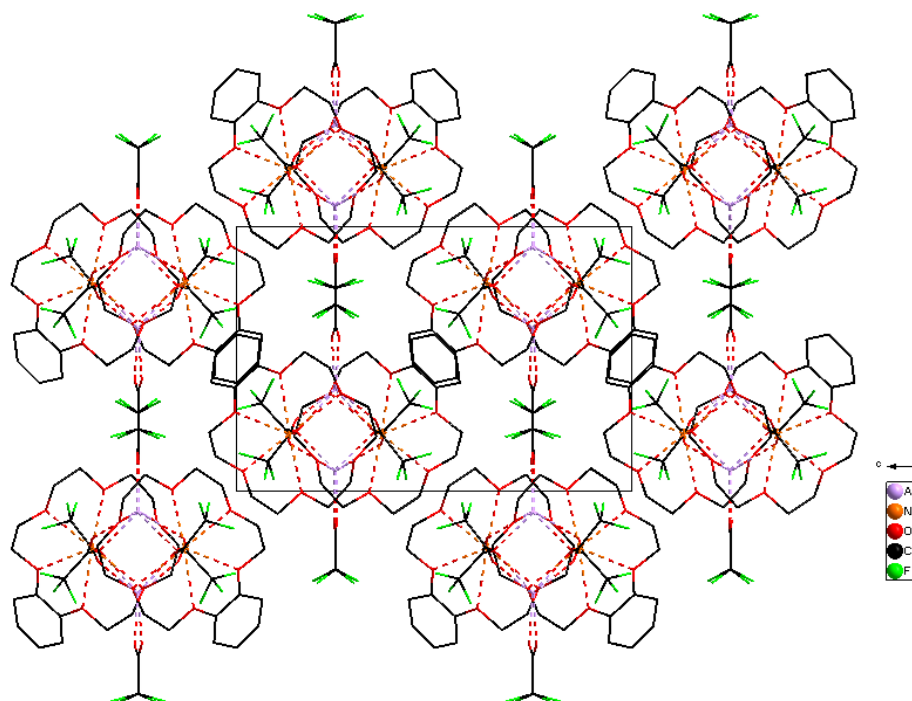


Abbildung 5.36: $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$: Aufsicht auf die Ketten in Blickrichtung [100]. Die Ketten liegen in Richtung [001] jeweils auf Lücke, so dass eine dichtere Packung erreicht wird.

Entsprechend der in Richtung *b* liegenden zweizähligen Drehachse gehen die $[\text{Na}(\text{B18K6})]$ -Einheiten in einer Kette auseinander hervor. Die Drehachse liegt in der Mitte der Ag-Ag-Einheiten. (vgl. Abb. 5.37) Da jeweils ein Kohlenstoffatom (C41/ C102) einer CF_3 -Gruppe auf der Drehachse liegt, kommt es zur Scheinsymmetrie, da die CF_3 -Gruppe keine Zweizähligkeit aufweist. In der Struktur sind die Fluoratome statistisch verteilt, da sie um die C-C-Bindung rotieren, woraus eine symmetrische Elektronendichteverteilung resultiert. Dementsprechend wäre die Raumgruppe Pc besser zur Beschreibung der Symmetrie geeignet. In den Abbildungen wurde zum Teil zur Vereinfachung eine Splitlage der Fluoratome weggelassen und die Einheit dadurch als CF_3 -Gruppe dargestellt. In den Abbildungen 5.36 und 5.37 sind beide Lagen (insgesamt vier Fluoratome) angegeben.

Die Ketten lassen sich entsprechend der Gleitspiegelebene in Richtung [001] ineinander überführen. Die Benzolreste der Kronenether ragen durch die Packung jeweils in die Lücken der Ketten der benachbarten Schichten, wodurch die Packungsdichte erhöht wird.

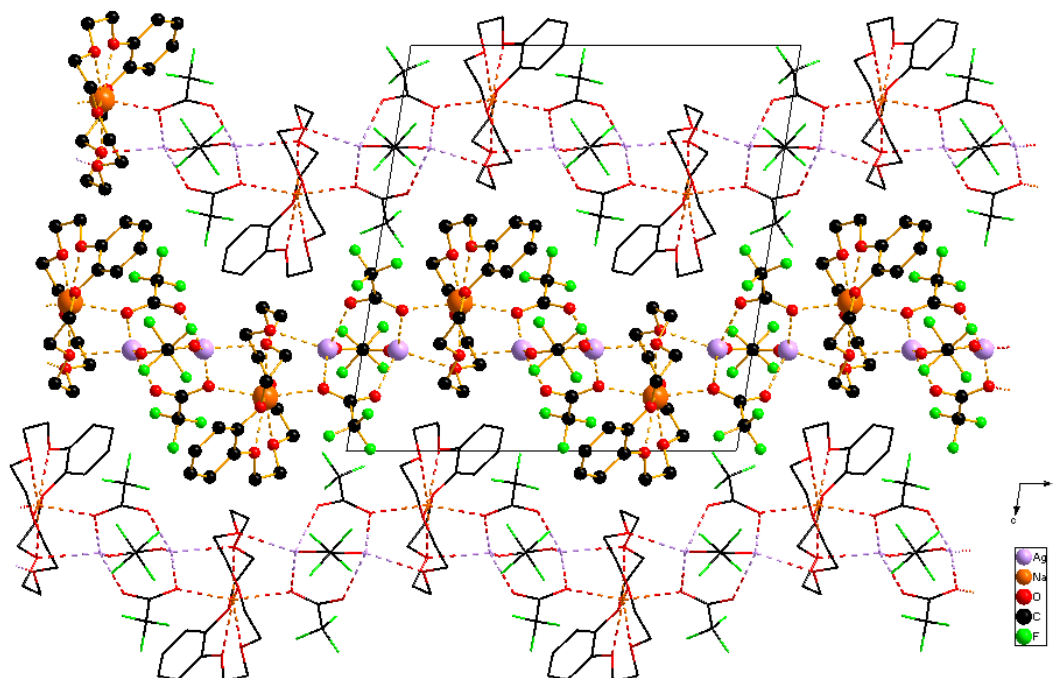


Abbildung 5.37: $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$: Sicht auf die Ketten in Blickrichtung [010]. Die mittlere – nicht schematisch dargestellte – Kette liegt entsprechend der Gleitspiegelebene um den halben Translationsvektor oberhalb der Papierebene. Die Symmetrie ist anhand der Lage der Sauerstoffatome der $[\text{Na}(\text{B18K6})]^+$ -Einheiten oben links zu erkennen.

Die kürzesten $\text{F}-\text{HC}_{(\text{Krone})}$ -Abstände zwischen den deckungsgleichen Schichten in Richtung [001] liegen im Bereich von 266(5) pm, während die kürzesten $\text{F}-\text{HC}_{(\text{Krone})}$ -Abstände der in Richtung [010] versetzten Ketten bei ca. 307,4(2) pm liegen.

Durch die Reduktion der Silber-Ionen zu Beginn der Reaktion lagen auch ohne die Trifluoressigsäure genügend Gegenionen vor. Inwieweit die Trifluoressigsäure an der Reaktion teilgenommen hat, ist nicht klar. Die Ursache für die verstärkte Reduktion konnte nicht ermittelt werden.

Tabelle 5.23: Ausgewählte Bindungswinkel in [Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃].

| Ausgewählte Winkel O-Ag-O | Bindungswinkel /° |
|---------------------------|-------------------|
| O301-Ag01-O302 | 105,1(4) |
| O301-Ag01-O401 | 135,2(2) |
| O301-Ag01-O3 | 91,4(2) |
| O302-Ag01-O401 | 113,2(2) |
| O302-Ag01-O3 | 92,7(2) |
| O401-Ag01-O3 | 108,5(1) |
| O201-Ag02-O202 | 95,0(2) |
| O201-Ag02-O101 | 116,7(2) |
| O201-Ag02-O2 | 107,9(5) |
| O202-Ag02-O101 | 145,5(2) |
| O202-Ag02-O2 | 84,4(1) |
| O101-Ag02-O2 | 104,2(3) |

Tabelle 5.24: Ausgewählte Bindungslängen in [Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃].

| Ausgewählte Bindung Na-O | Bindungslängen /pm |
|---------------------------|--------------------|
| Na1-O1 | 262,8(6) |
| Na1-O2 | 280,3(5) |
| Na1-O3 | 298,9(6) |
| Na1-O4 | 256,0(6) |
| Na1-O5 | 256,5(7) |
| Na1-O6 | 253,2(6) |
| Na1-O301 | 243,0(6) |
| Na1-O202 | 240,1(6) |
| Ausgewählte Abstände Ag-O | |
| Ag01-O301 | 233,8(5) |
| Ag01-O302 | 242,3(5) |
| Ag01-O401 | 225,9(5) |
| Ag01-O3 | 254,3(5) |
| Ag02-O201 | 238,7(6) |
| Ag02-O202 | 231,6(5) |
| Ag02-O101 | 223,2(6) |
| Ag02-O2 | 261,8(8) |

Tabelle 5.25: [Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃]: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

| Verbindung | [Na(B18K6)][Ag ₂ (Tfa) ₃] |
|---|--|
| Summenformel | NaAg ₂ H ₂₄ O ₁₂ C ₂₂ F ₉ |
| Molmasse / g/mol | 890,14 |
| a / pm | 1615,9(5) |
| b / pm | 1134,8(5) |
| c / pm | 1704,6(5) |
| Winkel α β γ / ° | $\beta = 98.99(5)$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 3087,4(2) |
| Formeleinheiten | 4 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P 2/c |
| Kristallform | Polyeder |
| Kristallfarbe | farblos |
| Messtemperatur / K | 293 |
| Messgerät | IPDS-I |
| Messgeometrie | 0° > φ > 200°, $\Delta \varphi = 2^\circ$ |
| Anzahl der Bilder | 100 |
| Belichtungszeit / min | 5 |
| Absorptionskorrektur | numerisch |
| T _{min/max} | 0,6467/ 0,8443 |
| Messbereich 2 θ /° | 2,41 – 28,16 |
| Indebereich h _{min/max} | -19/19 |
| k _{min/max} | -15/15 |
| l _{min/max} | -22/22 |
| F(000) | 1788 |
| Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹ | 1,4 |
| Dichte Dx / g/cm ³ | 1,96 |
| R _{int} | 0,14 |
| Strukturlösung/-verfeinerung | SIR-92 / SHELXL-97 |
| gemessene Reflexe | 29171 |
| unabhängige Reflexe | 7023 |
| beobachtete Reflexe | 2260 |
| σ -Schranke | >2 σ (I) |
| R ₁ (beob./alle) | 0,048/0,17 |
| wR ₂ (beob./alle) | 0,092/0,114 |
| S (alle) | 0,678 |
| $\Delta\rho_{\min/\max}$ / 10 ⁶ e*pm ⁻³ | 0,696/-0,414 |
| Anzahl Parameter | 427 |
| Wichtung a/b | 0,0436/0,0000 |

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten insgesamt vierzehn neue Verbindungen und zwei neue Strukturvarianten von bekannten Koordinationsmotiven dargestellt werden. Dabei wurden zwei neue Seltenerd-nitrat-Komplexe mit 15-Krone-5 und zwei weitere Strukturvarianten erhalten. Außerdem wurden bekannte Strukturen zur Untersuchung der Bevorzugung der Einlagerung verschieden großer Kationen in die Kavität der Kronenether reproduziert. Zusätzlich konnten drei Seltenerd-perchlorat-Komplexe, zwei Kalium-Komplexe und sechs Silber(I)-Komplexe mit Kronenethern synthetisiert werden, wobei bei einem ein Seltenerd-Nitrat-Komplexion als Gegenion auftritt. Bei einer Struktur tritt ein Oxonium-Ion in der Koordinationssphäre des Kronenethers auf. Eine Zusammenfassung der Strukturen befindet sich in Kapitel 2.1.

Zusätzlich wurden Selektivitätstendenzen für die Inkorporation verschiedener Kationen in die Kavität verschieden großer Kronenether festgestellt. Dabei spielte neben dem Verhältnis der Durchmesser von Metallkation zu Kronenetherhohlraum besonders das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle für die Strukturbildung. Bei der Diskussion konnten auch nicht vollständig gelöste Seltenerd-Strukturen (Dy, Tb, Yb, Y), die besondere Kronenetherlagen aufweisen, mit einbezogen werden.

Bei den Seltenerd-nitrat-Strukturen zeigte sich sowohl bei den Verbindungen mit 15-Krone-5 als auch bei den Verbindungen mit 18-Krone-6 – neben der Koordination von Nitrat – eine mit zunehmender Ordnungszahl Z abnehmende Tendenz des Seltenerd-Kations zur Koordination durch den Kronenether. Hingegen nahm erwartungsgemäß entsprechend der zunehmenden Hydratationsenthalpie das Bestreben zur Koordination von Wasser zu, wobei der Kronenether über Wasserstoffbrückenbindungen mit den koordinierenden Wassermolekülen verbunden ist. Der Übergang zwischen den Strukturvarianten ist daher zum einen vom Verhältnis der Durchmesser, zum anderen aber vor allem auch von den Umgebungsbedingungen abhängig. Unter Einbezug der Ergebnisse von *Backer* und *Dirks*, sowie *Jones* zeigt sich, dass der Übergang zwischen den Koordinationsvarianten anhand der Reaktionsbedingungen verschoben werden kann. In Zukunft wäre eine Untersuchung der Strukturbildung der späten Seltenen Erden unter wasserfreien Bedingungen interessant. Eine Trennung der frühen und späten Seltenen Erden kann u.U. so erreicht werden.

Bei den Seltenerd-perchloraten tritt aufgrund des nur sehr schwach koordinierenden Anions immer Wasser in der Koordinationssphäre auf. Eine direkte Koordination des Kronenethers trat nur mit Dysprosium(III) auf. Insgesamt setzt sich die Beobachtung der Einbindung der Kronenether über Wasserstoffbrückenbindungen fort. Meist wurden bei allen

Seltenerdmetall-Kronenether-Verbindungen lokal eher isolierte Struktur motive beobachtet. Dabei traten wie bei $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$ „isolierte“ Einheiten, oder wie bei $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(\text{15K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ „Dreiereinheiten“ auf. Zusätzlich bilden sich über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Kettenstrukturen wie bei $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](\text{18K6})$ oder $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\text{18K6}][(\text{H}_2\text{O})\text{18K6}](\text{ClO}_4)_3$.

Da die K^+/Li^+ -Ionen-Kombinationen lediglich zwei verwertbare Strukturen erbrachten, lässt sich hier nur eine grundlegende Tendenz zur Bevorzugung der Koordination von Kalium postulieren. Ob diese an der optimaleren Größe des Kalium-Ions oder an der sehr hohen Hydratationsenthalpie des Lithium-Ions liegt, kann nicht abschließend beantwortet werden. Strukturell tritt einmal ein Dimer und einmal eine 1:2-Verbindung auf.

Die Kombination von Silber(I)-Salzen mit unterschiedlichen, schwach koordinierenden Anionen mit Seltenerdchloriden ergab fast immer eine Koordination des Silbers in der Kavität des Kronenethers. Dabei zeigten die „isotypen“ Verbindungen $[\text{Ag}_2(\text{18K6})_3](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(\text{18K6})_3](\text{PF}_6)_2$ jeweils den eher seltenen 2:3-Strukturtyp. Bei der Kombination von Silbernitrat mit Gadolinium(III)-chlorid trat hingegen Gd^{3+} in der Struktur auf. Bei $[\text{Ag}_2(\text{B15K5})_2][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ sind wiederum beide Metallkationen in der Struktur zu finden und – genau wie in $[\text{Ag}_2(\text{B18K6})_2](\text{Triflat})_2$ – werden Dimere gebildet. $[\text{Na}(\text{B18K6})][\text{Ag}_2(\text{Tfa})_3]$ besteht aus Ketten der verknüpften Koordinationseinheiten.

Die Koordinationspräferenzen der Kronenether mit unterschiedlichen Hohlräumen sind seit langem bekannt, wobei zunehmend die Auswirkung weiterer Effekte für die Strukturbildung in den Fokus der Aufmerksamkeit getreten ist. In dieser Arbeit wurde ein erster vergleichender Überblick über die Koordinationspräferenzen in Abhängigkeit der Faktoren Größenverhältnis, Lösungsmittel und Anionenstärke unternommen. Insgesamt lässt sich keine Bevorzugung des Einbaus der Kationen in den Kronenetherhohlraum in Abhängigkeit von der Ionengröße feststellen. Da aber Wasser als Konkurrent um die Koordinationssphäre den Einbau in die Kavität bei den späten Seltenen Erden wahrscheinlich verhindert, kann dies nicht abschließend beantwortet werden. Interessant wäre daher in Zukunft eine Weiterführung und Vertiefung der Untersuchung der Strukturbildung bei den späten Lanthanoiden unter wasserfreien Bedingungen. Auf diese Weise könnten ggf. Trennverfahren zur Gewinnung der Seltenen Erden optimiert werden. Auch die Herstellung von weiteren Verbindungen mit sehr schwachen Anionen wie Perchlorat oder Tetrafluoroborat stellt ein weites Untersuchungsfeld für die Zukunft dar. Dabei ist vor allem die Strukturbildung unter wasserfreien Bedingungen sehr interessant, stellt aber auch eine große Herausforderung dar.

6.1 Zusammenfassung der dargestellten Verbindungen

6.1.1 Seltenerd-nitratkomplexe mit Kronenethern



Orthorhombisch; P bca

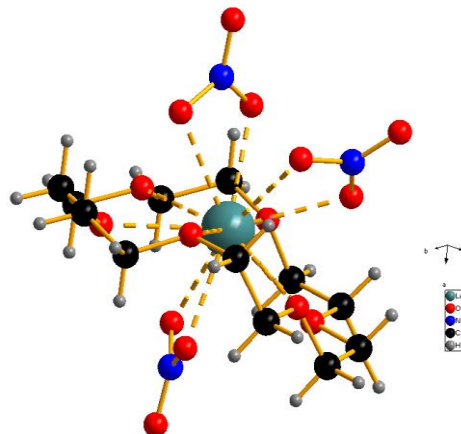
$$a = 1226,67(1) \text{ pm}$$

$$b = 1562,31(2) \text{ pm}$$

$$c = 2186,1(3) \text{ pm}$$

$$V = 4189,48(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 8$$



(neue Strukturvariante)

Monoklin; P 2₁/c

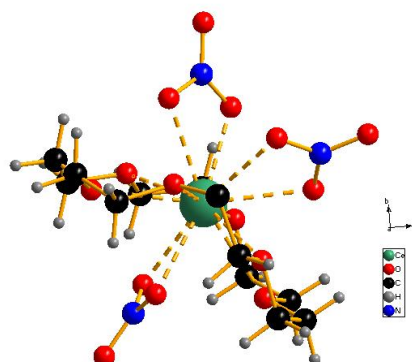
$$a = 1171,76(2) \text{ pm}$$

$$b = 965,7(8) \text{ pm} \quad \beta = 95,726(2)^\circ$$

$$c = 1859,8(2) \text{ pm}$$

$$V = 2094,0(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 4$$



(Kettenform)

Orthorhombisch; P nma

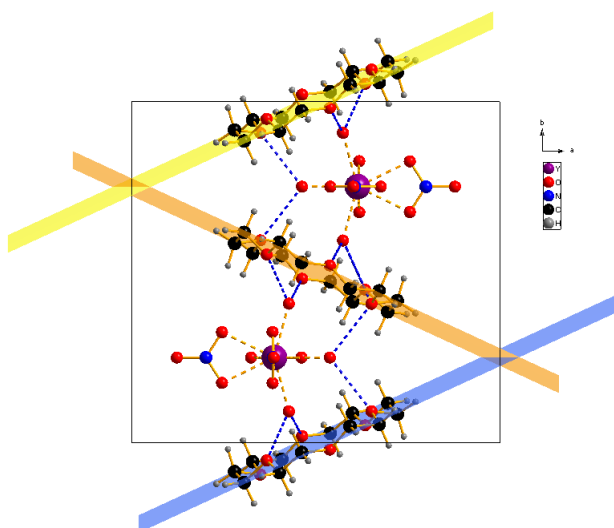
$$a = 1528,46(1) \text{ pm}$$

$$b = 1424,99(1) \text{ pm}$$

$$c = 1106,06(1) \text{ pm}$$

$$V = 2409,0(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 4$$



¹ An dieser Stelle sind nur die Zelldaten für [La(18K6)(NO₃)₃] angegeben. Die Zelldaten der isotypen Verbindung mit Cer können dem Speziellen Teil entnommen werden. Beide Strukturen wurden bereits von Backer-Dirks [28] bestimmt.

[La(15K5)(NO₃)₃]
(neue Strukturvariante)

hexagonal; $P 3_1$

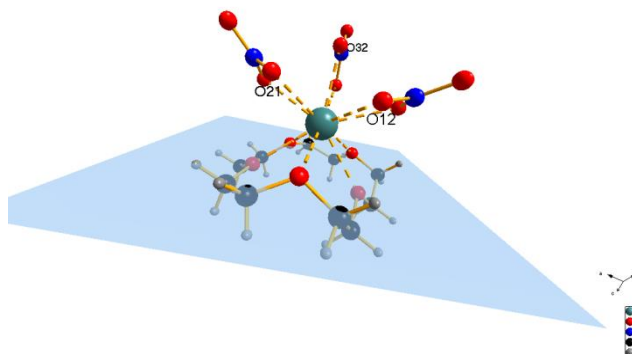
$a = 894,44(6) \text{ pm}$

$b = 894,44(6) \text{ pm}$

$c = 2046,55(2) \text{ pm} \quad \gamma = 120^\circ$

$V = 1417,93(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 1$



[Nd(H₂O)₄(NO₃)₃]₂(15K5)₃(H₂O)₂

monoklin; $P c$

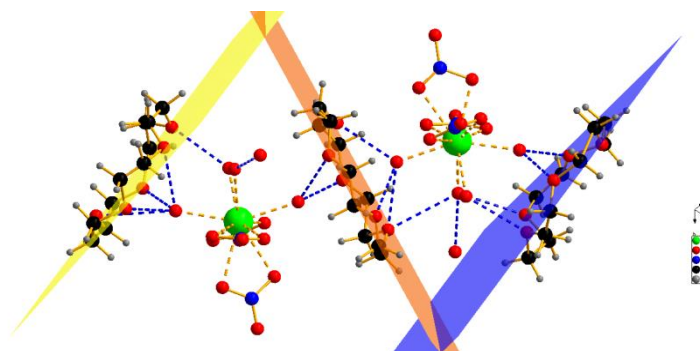
$a = 1871,3(2) \text{ pm}$

$b = 830,09(7) \text{ pm} \quad \beta = 113,87(2)^\circ$

$c = 2079,4(3) \text{ pm}$

$V = 2953,7(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 2$



[Gd(H₂O)₇(NO₃)₂Cl₄(15K5)₃(H₂O)₂]

triklin; $P \bar{1}$

$a = 1085,44(2) \text{ pm}$

$\alpha = 75,74(1)^\circ$

$b = 1702,5(2) \text{ pm}$

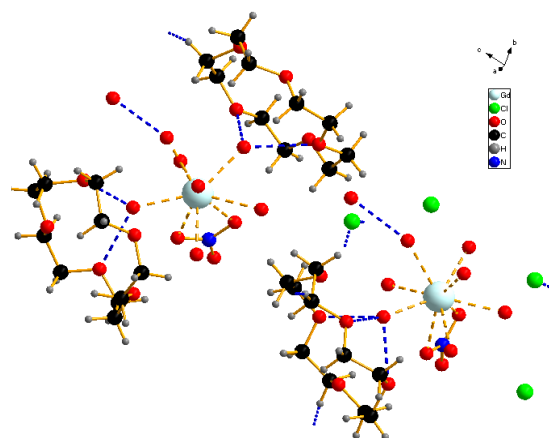
$\beta = 81,3(1)^\circ$

$c = 1779,0(2) \text{ pm}$

$\gamma = 78,957(1)^\circ$

$V = 3108,4(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 5$



6.1.2 Seltenerdperchloratkomplexe mit Kronenethern



monoklin; P 2₁/c

a = 1103,67(1) pm

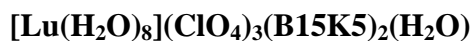
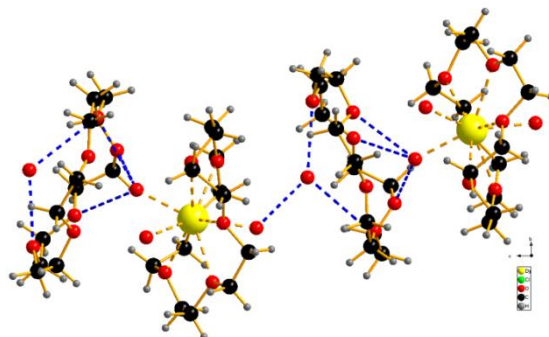
b = 1931,19(2) pm

c = 1998,2(2) pm

V = 4229,18(8) · 10⁶ pm³

Z = 4

β = 96,784(9)°



triklin; P $\bar{1}$

a = 1024,57(4) pm

b = 1166,93(4) pm

c = 2198,17(8) pm

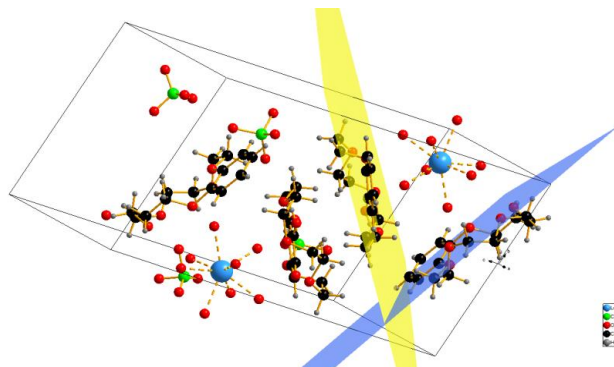
V = 2381,04(2) · 10⁶ pm³

Z = 3

α = 83,92(3)°

β = 84,47(3)°

γ = 65,88(3)°



monoklin; P 2₁/n

a = 1929,74(2) pm

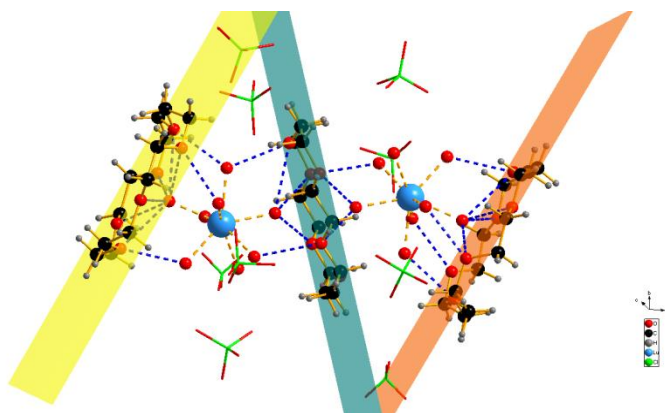
b = 2174,47(1) pm

c = 2294,2(2) pm

V = 7787,2(1) · 10⁶ pm³

Z = 4

β = 126,01(5)°



6.1.3 Komplexe einwertiger Kationen mit Kronenethern

[K(B18K6)(BF₄)]

monoklin; $P 2_1/n$

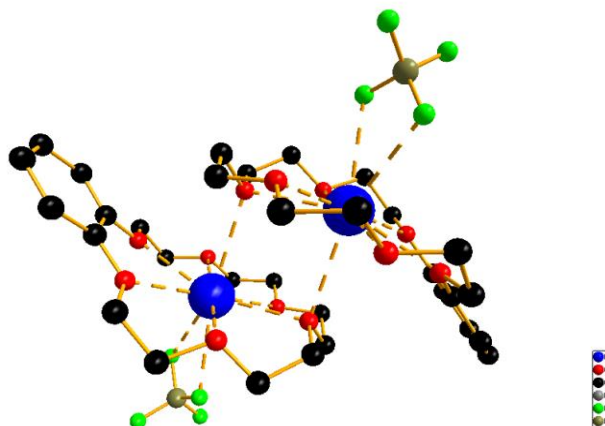
$a = 946,68(2)$ pm

$b = 1751,3(3)$ pm $\beta = 106.4(2)^\circ$

$c = 1252,3(2)$ pm

$V = 1991,8(6) \cdot 10^6$ pm³

$Z = 4$



[K(B15K5)₂](BF₄)

tetragonal; $P 4/n$

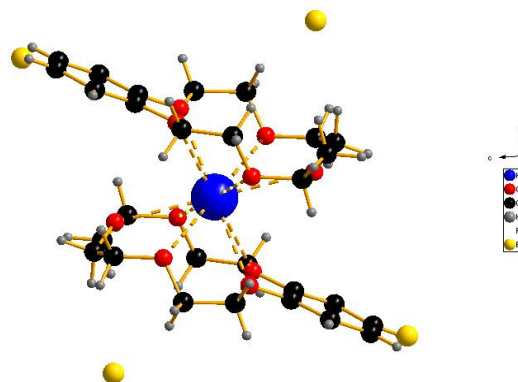
$a = 1802,2(3)$ pm

$b = 1802,2(3)$ pm

$c = 980,1(2)$ pm

$V = 3183,2(1) \cdot 10^6$ pm³

$Z = 4$



[Ag₂(18K6)₃](BF₄)₂

monoklin; $P 2_1/c$

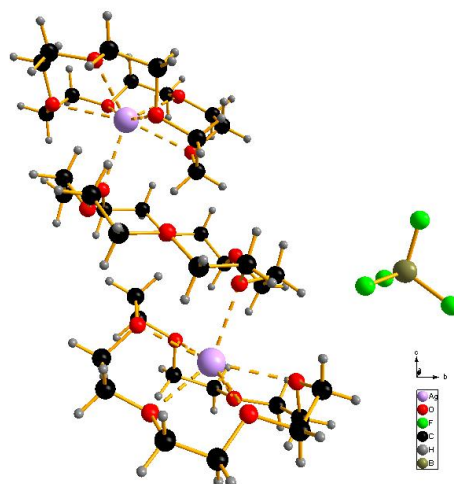
$a = 897,68(1)$ pm

$b = 1856,8(3)$ pm $\beta = 93,64(1)^\circ$

$c = 1457,76(2)$ pm

$V = 2425,0(6) \cdot 10^6$ pm³

$Z = 2$



[Ag₂(18K6)₃](PF₆)₂

monoklin; P 2₁/c

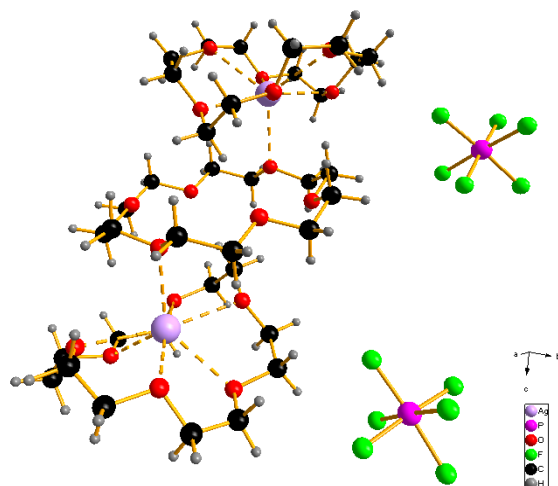
a = 928,49(1) pm

b = 1928,4(4) pm β = 94,69(1)°

c = 1473,0(2) pm

V = 2628,4(8) · 10⁶ pm³

Z = 2



[Ag(15K5)Triflat]

monoklin; P 2₁/m

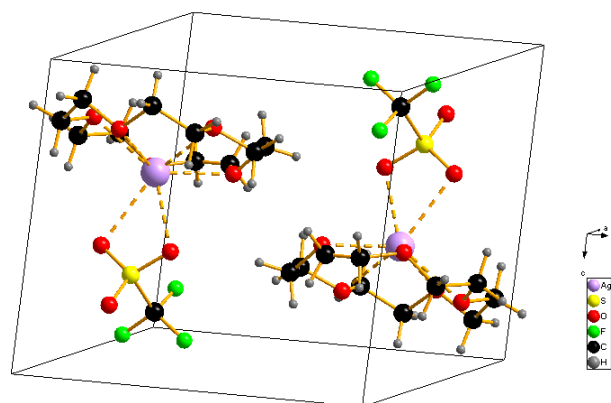
a = 789,7(3) pm

b = 1212,7(3) pm β = 106,35(4)°

c = 931,0(3) pm

V = 855,5(5) · 10⁶ pm³

Z = 2



[(H₃O)(18K6)Triflat]

monoklin ; P 2₁/n

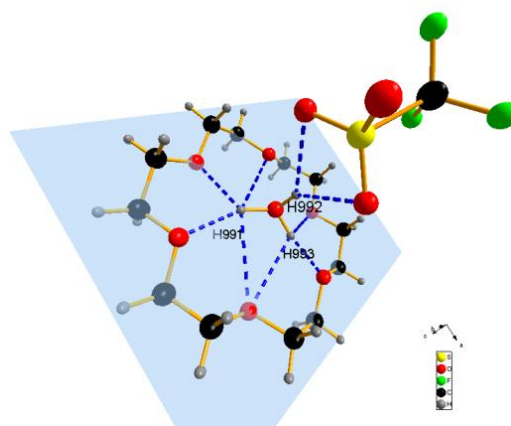
a = 1292,1(3) pm

b = 851,13(9) pm β = 91,94(2)°

c = 1886,5(4) pm

V = 2073,5(6) · 10⁶ pm³

Z = 4



[Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)]

monoklin; C *c*

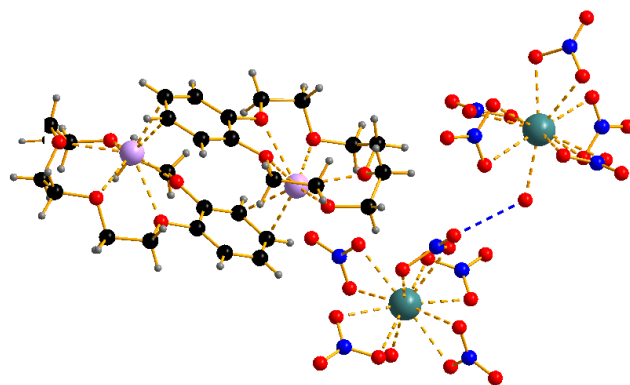
a = 1983,40(7) pm

b = 1493,88(6) pm β = 121,746(2)°

c = 11647,40(5) pm

V = 4150,9(3) · 10⁶ pm³

Z = 4



[Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂]

monoklin; P 2₁/*c*

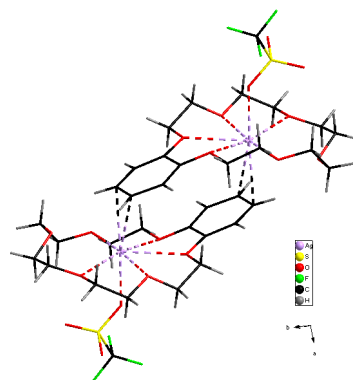
a = 912,39(1) pm

b = 1275,75(2) pm β = 96,92(2)°

c = 1860,6(3) pm

V = 2150,0(6) · 10⁶ pm³

Z = 2



[Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃]

monoklin; P 2/*c*

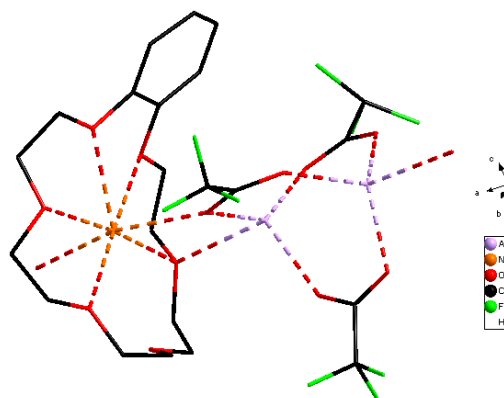
a = 1615,9(5) pm

b = 1134,8(5)pm β = 98.99(5)°

c = 1704,6(5) pm

V = 3087,4 (2) · 10⁶ pm³

Z = 4



7. Verzeichnisse

7.1 Verzeichnisse verwendeter Computerprogramme und Geräte

Tabelle 7.1: Verzeichnis verwendeter Computerprogramme.

| Programm | Verwendung |
|---|--|
| X-Red 1.22 [44] | Reduktion der aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhaltenen Daten |
| X-Area Main Menu Version 1.16 [45] | Programm zur Steuerung von Diffraktometern und zur Integration und Zellbestimmung von Einkristalldaten |
| X-Shape Version 1.06f [48] | Numerische Absorptionskorrektur |
| SIR-92 [61] | Berechnung von Strukturvorschlägen aus Diffraktometerdaten unter Verwendung der Strukturparameter |
| SHELXL-97 [49] | Verfeinerung der Strukturparameter durch Fourier- und Differenz-Fourier-Synthese, Methode der kleinsten Fehlerquadrate |
| Platon for Windows [60] | Überprüfung der Symmetrie der gewählten Raumgruppe |
| WinGX Version 1.80.05 [62] | Windows-Benutzeroberfläche zur Kristallstrukturlösung mit integrierten Programmen (SIR-92, SHELXL-97, PLATON etc.) |
| DIAMOND V3.2 [50] | Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen |
| ACD/ChemSketch v. 11 [63] | Zeichenprogramm für Molekülstrukturen |
| ORIGIN 6.1 [53] | Visualisierungsprogramm zur Datenanalyse |
| WINXPOW, Version 2.22 [53] | Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen |
| CSD (Cambridge Structural Database System) [51] | Datenbank organischer und metallorganischer Kristallstrukturen |

Tabelle 7.2 Verzeichnis verwendeter Geräte

| Gerät | Verwendung |
|--|-------------------------------|
| Imaging-Plate-Diffraction System I (IPDS I) der Firma STOE & CIE | Einkristalldiffraktometrie |
| Imaging-Plate-Diffraction System II (IPDS II) der Firma STOE & CIE | Einkristalldiffraktometrie |
| STADIO der Firma STOE & CIE | Pulver-Röntgendiffraktometrie |
| IFS/66v/S der Firma Burker | MIR-Spektroskopie |
| Alpha-T der Firma Burker | MIR-Spektroskopie |

7.2 Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017-7036.
- [2] C. J. Pedersen "Die Entdeckung der Kronenether", *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1053-1059.
- [3] H.-J. Buschmann, *Chem. Ber.*, **1985**, 118, 4297-4302.
- [4] C. Link, Neue Polyiodid-Anionen mit komplexen einwertigen Krypt(2,2,2)-Kationen, **2007**, Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung, Universität zu Köln.
- [5] F. Vögtle, P. Neumann, *Chem-Ztg.*, **1973**, 97, 600-610.
- [6] D. J. Cram. "Von molekularen Wirten und Gästen sowie ihren Komplexen"; *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1041-1052:
- [7] <http://www.chemie.uni-kl.de/forschung/oc/kubik/index.php?lan=d..&sca=la&lev1=0tea&lev2=oc9&lev3=wir&lev4=kro>; Stand 12.01.2014.
- [8] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 600-606.
- [9] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16-26.
- [10] J.-M. Lehn, "Supramolekulare Chemie - Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten", *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91-116.
- [11] G. W. Gokel, "Crown Ethers and Cryptands", RSC: Cambridge, **1994**.
- [12] E. Riedel, Anorganische Chemie; 5. Auflage, **2001**, de Gruyter, Berlin.
- [13] R. Leppkes, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 215-219.
- [14] A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, **2007**, 102. Auflage, W. de Gruyter, Berlin.
- [15] S. Staub, Entwicklung und Anwendung einer Ionenpaar-Chromatographie mit makrocyclischen Polyethern zur Analyse anionischer Spezies in aquatischen Kompartimenten, Dissertation **2002**, Hamburg.
- [16] www.chemie.uni-koeln.de/services/dissonline/date/dissertation/Norbert_Loew/html.

- [17] H.-R. Christen, G. Meyer, Allgemeine und Anorganische Chemie, Band II, **1995**, Salle + Sauerländer, Frankfurt am Main, Aarau, Salzburg.
- [18] A. Berners, Silber(I)-Komplexe mit N-Heterozyklen, **2003**, Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung.
- [19] Gmelin - Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber Teil B6, **1975**, 8. Auflage, Springer - Verlag.
- [20] [www.chem.uni-potsdam.de / anorganik / Kapitel 29.pdf](http://www.chem.uni-potsdam.de/anorganik/Kapitel29.pdf).
- [21] E. Riedel, Moderne Anorganische Chemie, 3. Auflage, **2007**, de Gruyter, Berlin.
- [22] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, **2006**, John Wiley & Sons, Sussex.
- [23] C. Link, Koordinativ flexible Silber(I) in N-Donor- und Kronenether-Komplexen. Dissertation, **2010**, Universität zu Köln.
- [24] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, 3. Auflage, **2003**, W. de Gruyter.
- [25] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 386-391.
- [26] C. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2491-2497.
- [27] J. W. Steed; P. C. Junk, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, No. 6.
- [28] J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2191-2198.
- [29] R. D Rogers, *J. Crystallogr. Spectr. Res.*, **1990**, 20, 389- 393.
- [30] L. Yonghua, *Acta Chim. Sinica*, **1983**, 41, 97.
- [31] N. N. McIntosh, *Acta Cryst., Section E*, **2001**, E 57, m21-m22.
- [32] J.-C. Bünzli, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 808-812.
- [33] G. Bombieri, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, 42, 1417-1422.
- [34] J. W. Steed, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, No. 18, 4666-4671.
- [35] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2116 – 2142.
- [36] L. Pinzhe, *Journal of molecular Science*, **1983**, 3, 77.
- [37] J. W. Steed, *Polyhedron*, **2003**, 22, 769-774.

- [38] P. Luger, *Acta Cryst.*, **1992**, B 48, 33-37.
- [39] S. Spirk, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9521-9529.
- [40] N. S. Poonia, *J. Incl. Phen.*, **1986**, 4, 93-98.
- [41] V. W. Bhagwat, N. S. Poonia, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1981**, 17, 207-210.
- [42] J.W. Steed, *Polyhedron*, **2003**, 22, 769-774.
- [43] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **2005**, 4. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart.
- [44] STOE X-RED Vers. 1.22, Data Reduction for IPDS, **2001**, STOE & CIE, Darmstadt.
- [45] X-Area Vers. 1.16, **2002**, STOE & CIE, Darmstadt.
- [46] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guialardi, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343-350.
- [47] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838.
- [48] STOE X-SHAPE Vers. 1.06f, **2000**, STOE & CIE Darmstadt.
- [49] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement, **1997**, Universität Göttingen.
- [50] Diamond, Version 3.2, **2009**, Crystal Impact GbR, Bonn.
- [51] CSD: Cambridge Structural Database, ConQuest Version 1.11, **2009**.
- [52] WinXPOW, Version 2.22, **2007**, STOE & CIE GmbH, Darmstadt.
- [53] Origin 6.1, OriginLab Corporation, Northhampton.
- [54] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 7. Auflage, **2011**, Thieme, Stuttgart.
- [55] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, **1982**, Thieme.
- [56] L. Pinzhe, S. Cheng, *Journal of molecular Science*, **1983**, 3, 77.
- [57] L. Jiang, L. Lai, *J. Biol. Chem.*, **2002**, 277, 37732–37740.
- [58] *Infrared Structural Correlation Tables & Data Cards*, Heyden & Son Ltd., **1969**, 10-S1-1-S4.

- [59] I. Pinkert: Kupfer(II)-Koordinationspolymere mit Amiden. Dissertation, **2011**, Universität zu Köln.
- [60] Platon for Windows Taskbar v1.12, University of Glasgow.
- [61] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guialardi, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343-350.
- [62] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838.
- [63] ChemSketch Version 11, ACD/Labs.com.
- [64] J.-C. Bünzli, D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 60, 191.
- [65] M. R. Truter, D. G. Parsons, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 110, 215-223.
- [66] J.-C. Bünzli, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 54, L43-L47.
- [67] J.-C. Bünzli, *Acta Cryst.*, **1988**, C44, 1733-1738.
- [68] R. D. Rogers, A. N. Rollins, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 230, 177-183.
- [69] R. D. Rogers, A. N. Rollins, *J. Chem. Cryst.*, **1994**, 24, 321-329.
- [70] R. D. Rogers, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2360-2365.
- [71] R. D. Rogers, *J. Incl. Phen. Mol. Recog. Chem.*, **1989**, 7, 277-287.
- [72] www.sigma-aldrich.de, Schwingungsspektrum von 18-Krone-6.
- [73] H. Jacobson, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 615, 16-18.
- [75] J.-C. G. Bünzli, *Coordination Chemistry Reviews*, **1984**, 60, 191-254.
- [76] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, **2008**, Vieweg und Teubner.
- [77] R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3118.
- [78] Y. Hirashima, *Chem. Lett.*, 1980, 1181.
- [79] T. J. Lee, *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 1357-1360.
- [80] R. D. Rogers, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1989**, 7, 277-287.
- [81] J. W. Steed, *Coordination Chemistry Reviews*, **2001**, 215, 171-221.

8. Anhang

8.1 [M(18K6)(NO₃)₃] (M = La; Ce)

Tabelle 8.1.1: [La(18K6)(NO₃)₃]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|-------|-----------|------------|------------|-----------------|
| La | 0,5105(1) | 0,1854(1) | 0,1175(1) | 0,040(1) |
| O(1) | 0,5351(4) | 0,2680(3) | 0,0089(2) | 0,052(1) |
| O(3) | 0,4282(4) | 0,2700(3) | 0,2124(2) | 0,063(1) |
| O(11) | 0,2945(4) | 0,1745(3) | 0,1263(2) | 0,060(1) |
| O(6) | 0,5864(3) | 0,0993(3) | 0,0238(2) | 0,049(1) |
| O(5) | 0,6658(3) | 0,0596(3) | 0,1387(2) | 0,053(1) |
| O(4) | 0,6196(4) | 0,1797(3) | 0,2266(2) | 0,059(1) |
| O(22) | 0,4313(4) | 0,0284(3) | 0,1096(2) | 0,053(1) |
| O(31) | 0,6288(4) | 0,3263(3) | 0,1387(2) | 0,063(1) |
| O(21) | 0,4391(4) | 0,0761(3) | 0,2021(2) | 0,062(1) |
| O(12) | 0,3541(4) | 0,1625(3) | 0,0341(2) | 0,058(1) |
| O(32) | 0,7173(4) | 0,2213(3) | 0,0983(2) | 0,054(1) |
| O(13) | 0,1956(4) | 0,1098(3) | 0,0579(3) | 0,076(2) |
| O(33) | 0,8059(4) | 0,3319(3) | 0,1332(3) | 0,071(2) |
| O(2) | 0,4107(4) | 0,3436(3) | 0,0978(3) | 0,064(1) |
| N(3) | 0,7200(4) | 0,2942(3) | 0,1237(2) | 0,049(1) |
| N(1) | 0,2782(4) | 0,1482(3) | 0,0720(3) | 0,049(1) |
| O(23) | 0,3671(5) | -0,0487(4) | 0,1838(3) | 0,082(2) |
| N(2) | 0,4118(4) | 0,0168(3) | 0,1660(3) | 0,052(1) |
| C(1) | 0,4631(6) | 0,3355(5) | -0,0057(4) | 0,065(2) |
| C(12) | 0,5532(6) | 0,2138(5) | -0,0435(3) | 0,060(2) |
| C(5) | 0,5035(6) | 0,2915(6) | 0,2606(4) | 0,079(3) |
| C(11) | 0,6334(6) | 0,1471(5) | -0,0263(3) | 0,056(2) |
| C(2) | 0,4532(6) | 0,3931(5) | 0,0471(4) | 0,068(2) |
| C(7) | 0,6758(7) | 0,1022(6) | 0,2424(4) | 0,076(2) |
| C(10) | 0,6414(6) | 0,0190(4) | 0,0359(4) | 0,060(2) |
| C(6) | 0,5595(7) | 0,2119(7) | 0,2785(3) | 0,083(3) |
| C(9) | 0,7234(5) | 0,0298(4) | 0,0859(3) | 0,058(2) |
| C(3) | 0,3923(7) | 0,3952(5) | 0,1513(4) | 0,080(3) |
| C(8) | 0,7399(6) | 0,0723(5) | 0,1890(3) | 0,065(2) |
| C(4) | 0,3512(7) | 0,3367(5) | 0,1990(4) | 0,075(2) |

Tabelle 8.1.2: [La(18K6)(NO₃)₃]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| La | 0,037(1) | 0,041(1) | 0,041(1) | -0,003(1) | 0,002(1) | -0,003(1) |
| O(1) | 0,047(2) | 0,056(3) | 0,052(3) | 0,009(2) | -0,004(2) | -0,001(2) |
| O(3) | 0,054(3) | 0,069(3) | 0,066(3) | -0,019(2) | 0,003(2) | -0,004(2) |
| O(11) | 0,056(3) | 0,065(3) | 0,058(3) | -0,008(2) | 0,005(2) | 0,000(2) |
| O(6) | 0,046(2) | 0,052(3) | 0,049(2) | -0,002(2) | 0,002(2) | 0,001(2) |
| O(5) | 0,047(2) | 0,054(3) | 0,057(3) | 0,003(2) | -0,004(2) | 0,002(2) |
| O(4) | 0,054(3) | 0,075(3) | 0,048(2) | -0,002(3) | -0,004(2) | -0,003(2) |
| O(22) | 0,055(3) | 0,052(3) | 0,052(3) | 0,000(2) | 0,002(2) | 0,001(2) |
| O(31) | 0,053(3) | 0,058(3) | 0,078(3) | -0,010(3) | 0,008(2) | 0,003(2) |
| O(21) | 0,058(3) | 0,073(3) | 0,055(3) | -0,004(2) | -0,004(2) | -0,011(2) |
| O(12) | 0,060(3) | 0,059(3) | 0,055(3) | 0,006(2) | 0,007(2) | -0,004(2) |
| O(32) | 0,057(3) | 0,042(2) | 0,063(3) | -0,006(2) | 0,000(2) | -0,001(2) |
| O(13) | 0,042(3) | 0,076(4) | 0,111(5) | -0,011(3) | -0,012(3) | -0,009(2) |
| O(33) | 0,052(3) | 0,069(3) | 0,093(4) | -0,001(3) | -0,012(3) | -0,019(2) |
| O(2) | 0,055(3) | 0,047(2) | 0,091(4) | -0,004(2) | 0,007(3) | 0,000(2) |
| N(3) | 0,044(3) | 0,048(3) | 0,054(3) | 0,004(2) | -0,002(2) | -0,010(2) |
| N(1) | 0,038(3) | 0,048(3) | 0,062(4) | 0,000(3) | -0,004(2) | 0,004(2) |
| O(23) | 0,089(4) | 0,062(3) | 0,094(4) | 0,028(3) | -0,001(3) | -0,023(3) |
| N(2) | 0,049(3) | 0,045(3) | 0,063(4) | 0,013(3) | -0,004(3) | -0,003(2) |
| C(1) | 0,045(4) | 0,065(5) | 0,086(5) | 0,031(4) | -0,009(4) | 0,003(3) |
| C(12) | 0,067(4) | 0,071(5) | 0,041(3) | 0,004(3) | -0,002(3) | -0,018(4) |
| C(5) | 0,059(5) | 0,107(7) | 0,071(5) | -0,049(5) | 0,007(4) | -0,009(4) |
| C(11) | 0,055(4) | 0,068(4) | 0,046(4) | -0,006(3) | 0,010(3) | -0,011(3) |
| C(2) | 0,058(4) | 0,047(4) | 0,099(6) | 0,018(4) | -0,003(4) | 0,000(3) |
| C(7) | 0,066(5) | 0,104(7) | 0,057(5) | 0,019(4) | -0,015(4) | -0,004(4) |

Tabelle 8.1.3: [Ce(18K6)(NO₃)₃]-I: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| Ce(01) | 0,4896(1) | 0,1850(1) | 0,1176(1) | 0,044(1) |
| O(12) | 0,3731(4) | 0,3250(4) | 0,1388(3) | 0,062(2) |
| O(2) | 0,4132(4) | 0,0993(3) | 0,0243(2) | 0,049(1) |
| O(6) | 0,5722(5) | 0,2686(4) | 0,2127(3) | 0,066(2) |
| O(4) | 0,3804(4) | 0,1800(5) | 0,2268(2) | 0,063(2) |
| O(5) | 0,5896(5) | 0,3422(4) | 0,0975(3) | 0,066(2) |
| O(1) | 0,4651(4) | 0,2672(4) | 0,0092(2) | 0,053(1) |
| O(31) | 0,5680(4) | 0,0287(3) | 0,1094(2) | 0,054(1) |
| O(3) | 0,3348(4) | 0,0591(4) | 0,1394(3) | 0,058(2) |
| O(32) | 0,5604(5) | 0,0759(4) | 0,2015(3) | 0,064(2) |
| O(11) | 0,2841(4) | 0,2207(4) | 0,0985(3) | 0,056(2) |
| O(22) | 0,7044(4) | 0,1736(4) | 0,1263(3) | 0,064(2) |
| O(21) | 0,6443(5) | 0,1619(4) | 0,0340(3) | 0,060(2) |
| O(13) | 0,1956(4) | 0,3311(4) | 0,1328(3) | 0,074(2) |
| O(23) | 0,8040(5) | 0,1104(4) | 0,0574(4) | 0,082(2) |
| N(1) | 0,2811(5) | 0,2939(4) | 0,1238(3) | 0,051(2) |
| N(2) | 0,7202(5) | 0,1483(4) | 0,0718(4) | 0,056(2) |
| O(33) | 0,6302(5) | -0,0487(5) | 0,1840(3) | 0,086(2) |

| | | | | |
|-------|-----------|-----------|------------|----------|
| C(1) | 0,4465(7) | 0,2136(6) | -0,0431(4) | 0,063(3) |
| C(2) | 0,3678(7) | 0,1469(6) | -0,0253(4) | 0,058(2) |
| N(3) | 0,5861(5) | 0,0168(5) | 0,1651(3) | 0,057(2) |
| C(3) | 0,3592(7) | 0,0188(5) | 0,0370(5) | 0,064(2) |
| C(5) | 0,2601(7) | 0,0711(7) | 0,1888(4) | 0,072(3) |
| C(12) | 0,5371(7) | 0,3350(6) | -0,0053(5) | 0,067(3) |
| C(10) | 0,6088(8) | 0,3939(7) | 0,1507(6) | 0,086(3) |
| C(11) | 0,5477(8) | 0,3932(6) | 0,0482(5) | 0,074(3) |
| C(9) | 0,6501(8) | 0,3350(7) | 0,1994(5) | 0,081(3) |
| C(6) | 0,3245(8) | 0,1021(7) | 0,2422(5) | 0,078(3) |
| C(7) | 0,4402(8) | 0,2105(8) | 0,2783(4) | 0,087(4) |
| C(4) | 0,2774(7) | 0,0295(6) | 0,0856(4) | 0,062(2) |
| C(8) | 0,4972(8) | 0,2893(7) | 0,2604(4) | 0,082(3) |

Tabelle 8.1.4: [Ce(18K6)(NO₃)₃]-I: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ce(01) | 0,040(1) | 0,046(1) | 0,045(1) | -0,003(1) | -0,001(1) | 0,004(1) |
| O(12) | 0,052(3) | 0,055(4) | 0,078(4) | -0,011(3) | -0,007(2) | -0,003(3) |
| O(2) | 0,048(3) | 0,051(3) | 0,050(3) | -0,005(3) | -0,006(2) | 0,001(2) |
| O(6) | 0,056(4) | 0,072(4) | 0,072(4) | -0,026(3) | -0,002(3) | 0,001(3) |
| O(4) | 0,056(3) | 0,083(4) | 0,051(3) | -0,005(4) | 0,003(2) | 0,003(3) |
| O(5) | 0,056(3) | 0,052(4) | 0,089(5) | -0,005(3) | -0,012(3) | 0,000(3) |
| O(1) | 0,050(3) | 0,055(3) | 0,054(3) | 0,007(3) | 0,001(2) | 0,003(2) |
| O(31) | 0,059(3) | 0,055(3) | 0,048(4) | 0,003(3) | 0,000(3) | 0,004(2) |
| O(3) | 0,046(3) | 0,067(4) | 0,060(4) | 0,004(3) | 0,003(2) | -0,002(3) |
| O(32) | 0,061(4) | 0,073(4) | 0,057(4) | -0,002(3) | 0,003(3) | 0,012(3) |
| O(11) | 0,050(3) | 0,049(3) | 0,069(4) | -0,008(3) | -0,002(2) | 0,003(2) |
| O(22) | 0,051(3) | 0,073(4) | 0,066(4) | -0,006(4) | -0,006(3) | 0,001(3) |
| O(21) | 0,059(3) | 0,065(4) | 0,055(3) | 0,006(3) | -0,006(3) | 0,003(3) |
| O(13) | 0,049(3) | 0,068(4) | 0,105(5) | 0,000(4) | 0,015(3) | 0,019(3) |
| O(23) | 0,041(3) | 0,082(5) | 0,124(6) | -0,010(4) | 0,015(3) | 0,010(3) |
| N(1) | 0,047(3) | 0,053(4) | 0,054(4) | 0,003(3) | 0,005(3) | 0,005(3) |
| N(2) | 0,037(4) | 0,052(4) | 0,079(5) | 0,005(4) | 0,003(3) | 0,001(3) |
| O(33) | 0,088(5) | 0,065(5) | 0,106(6) | 0,031(4) | 0,001(4) | 0,024(4) |
| C(1) | 0,066(5) | 0,078(7) | 0,045(5) | 0,009(4) | 0,001(4) | 0,017(5) |
| C(2) | 0,055(5) | 0,069(6) | 0,051(5) | -0,010(4) | -0,009(4) | 0,010(4) |
| N(3) | 0,048(4) | 0,056(5) | 0,067(5) | 0,010(4) | 0,007(3) | 0,009(3) |
| C(3) | 0,067(5) | 0,042(5) | 0,084(7) | -0,015(5) | -0,016(5) | -0,002(4) |
| C(5) | 0,054(5) | 0,079(7) | 0,083(6) | 0,012(6) | 0,019(5) | -0,007(4) |
| C(12) | 0,049(5) | 0,067(7) | 0,085(6) | 0,031(5) | 0,008(4) | -0,006(4) |
| C(10) | 0,071(7) | 0,070(7) | 0,116(9) | -0,025(7) | -0,002(6) | -0,018(5) |

Tabelle 8.1.5: [Ce(18K6)(NO₃)₃]-II: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Ce(01) | 0,2612(1) | 0,2486(1) | 0,1059(1) | 0,023(1) |
| O(22) | 0,3014(3) | 0,2587(8) | 0,2466(2) | 0,037(1) |
| O(23) | 0,1626(4) | 0,3910(5) | 0,2041(2) | 0,036(1) |

| | | | | |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| O(6) | 0,0411(3) | 0,3011(4) | 0,0676(2) | 0,032(1) |
| O(32) | 0,3713(4) | 0,4745(6) | 0,1523(2) | 0,039(1) |
| O(11) | 0,3444(3) | 0,0628(5) | 0,0221(2) | 0,035(1) |
| O(31) | 0,2273(4) | 0,5094(5) | 0,0731(2) | 0,038(1) |
| O(1) | 0,1894(3) | 0,3039(4) | -0,0350(2) | 0,032(1) |
| O(3) | 0,4818(3) | 0,2017(4) | 0,1463(2) | 0,036(1) |
| C(8) | 0,1268(6) | -0,0453(7) | 0,1860(3) | 0,042(2) |
| O(2) | 0,4195(3) | 0,3353(4) | 0,0143(2) | 0,034(1) |
| O(12) | 0,1657(3) | 0,0381(5) | 0,0346(2) | 0,031(1) |
| O(4) | 0,3225(4) | 0,0057(5) | 0,1737(2) | 0,033(1) |
| O(5) | 0,0996(4) | 0,984(5) | 0,1712(2) | 0,038(1) |
| C(10) | -0,0386(5) | 0,2644(12) | 0,1206(3) | 0,035(2) |
| O(13) | 0,2489(4) | -0,1014(5) | -0,0357(2) | 0,051(1) |
| N(2) | 0,2236(5) | 0,3444(6) | 0,2583(3) | 0,034(1) |
| O(33) | 0,3153(5) | 0,6852(5) | 0,1259(3) | 0,069(2) |
| C(11) | -0,0021(4) | 0,2713(10) | -0,0068(3) | 0,036(2) |
| N(3) | 0,3055(5) | 0,5604(6) | 0,1180(3) | 0,039(2) |
| O(21) | 0,2108(5) | 0,3815(6) | 0,3200(2) | 0,073(2) |
| N(1) | 0,2532(4) | -0,0036(6) | 0,0056(3) | 0,029(1) |
| C(7) | 0,2461(6) | -0,0556(8) | 0,2208(3) | 0,042(2) |
| C(12) | 0,0738(5) | 0,3452(7) | -0,0549(3) | 0,041(2) |
| C(4) | 0,5628(5) | 0,2840(8) | 0,1105(3) | 0,037(2) |
| C(5) | 0,5174(6) | 0,0602(8) | 0,1563(4) | 0,046(2) |
| C(3) | 0,5341(4) | 0,2817(8) | 0,0306(3) | 0,038(2) |
| C(6) | 0,4393(6) | -0,0068(8) | 0,2061(4) | 0,048(2) |
| C(9) | -0,0196(5) | 0,1147(8) | 0,1415(4) | 0,044(2) |
| C(1) | 0,2659(5) | 0,3835(7) | -0,0759(3) | 0,038(2) |
| C(2) | 0,3842(5) | 0,3259(7) | -0,0614(3) | 0,037(2) |

Tabelle 8.1.6: [Ce(18K6)(NO₃)₃]-II: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-17} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ce(01) | 0,023(1) | 0,023(1) | 0,022(1) | -0,003(1) | 0,000(1) | 0,002(1) |
| O(22) | 0,042(2) | 0,035(3) | 0,035(2) | 0,000(4) | 0,003(2) | 0,011(4) |
| O(23) | 0,036(3) | 0,040(3) | 0,031(3) | 0,002(2) | -0,004(2) | 0,001(2) |
| O(6) | 0,030(2) | 0,033(3) | 0,032(2) | -0,006(2) | -0,001(2) | -0,002(2) |
| O(32) | 0,033(3) | 0,045(4) | 0,038(3) | -0,001(2) | -0,001(2) | 0,000(3) |
| O(11) | 0,023(2) | 0,041(3) | 0,039(3) | -0,005(2) | -0,001(2) | -0,005(2) |
| O(31) | 0,040(3) | 0,039(3) | 0,032(3) | -0,003(2) | -0,006(2) | 0,000(2) |
| O(1) | 0,028(2) | 0,035(3) | 0,032(2) | 0,004(2) | -0,001(2) | 0,001(2) |
| O(3) | 0,028(2) | 0,036(4) | 0,045(3) | -0,006(2) | 0,001(2) | 0,008(2) |
| C(8) | 0,062(5) | 0,034(5) | 0,032(4) | 0,005(3) | 0,012(3) | -0,012(4) |
| O(2) | 0,035(2) | 0,038(3) | 0,030(2) | -0,005(2) | 0,006(2) | 0,000(2) |
| O(12) | 0,024(2) | 0,035(3) | 0,036(2) | -0,002(2) | 0,007(2) | 0,005(2) |
| O(4) | 0,036(3) | 0,034(3) | 0,028(3) | 0,002(2) | -0,001(2) | 0,005(2) |
| O(5) | 0,042(3) | 0,036(3) | 0,037(3) | -0,002(2) | 0,009(2) | -0,002(2) |
| C(10) | 0,031(3) | 0,026(5) | 0,050(3) | 0,011(5) | 0,019(3) | -0,002(4) |
| O(13) | 0,039(3) | 0,047(4) | 0,067(3) | -0,034(3) | 0,001(2) | 0,000(2) |
| N(2) | 0,044(3) | 0,035(4) | 0,023(3) | -0,005(2) | 0,006(2) | 0,004(3) |
| O(33) | 0,099(4) | 0,020(3) | 0,087(4) | -0,019(3) | 0,011(3) | -0,010(3) |

| | | | | | | |
|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C(11) | 0,026(3) | 0,046(6) | 0,033(3) | -0,007(4) | -0,006(2) | 0,007(4) |
| N(3) | 0,047(4) | 0,031(4) | 0,041(4) | -0,005(3) | 0,017(3) | -0,003(3) |
| O(21) | 0,103(4) | 0,091(5) | 0,026(3) | -0,012(3) | 0,014(3) | 0,043(4) |
| N(1) | 0,026(3) | 0,030(4) | 0,029(3) | -0,006(2) | -0,006(2) | -0,001(2) |
| C(7) | 0,063(5) | 0,035(5) | 0,028(4) | 0,006(3) | 0,003(3) | -0,001(4) |
| C(12) | 0,039(4) | 0,045(5) | 0,038(4) | 0,003(3) | -0,009(3) | 0,009(3) |
| C(4) | 0,030(3) | 0,044(7) | 0,038(3) | -0,010(3) | 0,006(3) | -0,001(3) |

8.2 [Y(H₂O)₃(NO₃)₃](18K6)

Tabelle 8.2.1: [Y(H₂O)₃(NO₃)₃](18K6): Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|------------|------------|-----------------|
| Y(1) | 0,3872(1) | 0,2500 | 0,5244(1) | 0,046(1) |
| O(31) | 0,3237(4) | 0,2500 | 0,3238(5) | 0,128(3) |
| O(22) | 0,1221(3) | 0,2500 | 0,5228(7) | 0,116(3) |
| O(33) | 0,3981(5) | 0,2500 | 0,1579(5) | 0,132(3) |
| O(12) | 0,3850(4) | 0,2500 | 0,8899(5) | 0,100(2) |
| O(032) | 0,4608(3) | 0,2500 | 0,3345(4) | 0,065(1) |
| O(001) | 0,4264(2) | 0,0924(2) | 0,4962(3) | 0,058(1) |
| O(002) | 0,5377(2) | 0,2500 | 0,5794(4) | 0,060(1) |
| O(11) | 0,3821(2) | 0,1752(2) | 0,7196(3) | 0,074(1) |
| O(21) | 0,2447(2) | 0,3242(3) | 0,5315(4) | 0,087(1) |
| N(1) | 0,3834(3) | 0,2500 | 0,7804(5) | 0,065(2) |
| N(2) | 0,2010(4) | 0,2500 | 0,5295(5) | 0,071(2) |
| N(3) | 0,3946(4) | 0,2500 | 0,2674(6) | 0,083(2) |
| O(3) | 0,3491(3) | -0,0929(3) | 0,4036(5) | 0,099(2) |
| O(2) | 0,4624(4) | 0,0196(3) | 0,2607(4) | 0,104(1) |
| O(1) | 0,6339(3) | 0,0514(3) | 0,3420(5) | 0,105(2) |
| C(3) | 0,5387(8) | 0,0281(7) | 0,1823(7) | 0,138(4) |
| C(1) | 0,6954(6) | 0,1162(5) | 0,3988(12) | 0,155(5) |
| C(2) | 0,5995(7) | 0,0869(7) | 0,2339(10) | 0,156(5) |
| C(4) | 0,4073(6) | -0,0480(6) | 0,2120(6) | 0,112(3) |
| C(5) | 0,3280(5) | -0,0547(6) | 0,2865(8) | 0,120(3) |
| C(6) | 0,2789(5) | -0,0839(7) | 0,4851(10) | 0,134(4) |
| Y(1) | 0,3872(1) | 0,2500 | 0,5244(1) | 0,046(1) |
| O(31) | 0,3237(4) | 0,2500 | 0,3238(5) | 0,128(3) |
| O(22) | 0,1221(3) | 0,2500 | 0,5228(7) | 0,116(3) |
| O(33) | 0,3981(5) | 0,2500 | 0,1579(5) | 0,132(3) |
| O(12) | 0,3850(4) | 0,2500 | 0,8899(5) | 0,100(2) |
| O(032) | 0,4608(3) | 0,2500 | 0,3345(4) | 0,065(1) |

Tabelle 8.2.2: [Y(H₂O)₃(NO₃)₃](18K6): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Y(1) | 0,050(1) | 0,042(1) | 0,046(1) | 0,000 | 0,002(1) | 0,000 |
| O(31) | 0,066(3) | 0,262(10) | 0,055(3) | 0,000 | -0,006(3) | 0,000 |
| O(22) | 0,046(3) | 0,137(7) | 0,167(8) | 0,000 | 0,000(3) | 0,000 |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| O(33) | 0,127(6) | 0,225(10) | 0,043(3) | 0,000 | -0,004(3) | 0,000 |
| O(12) | 0,155(6) | 0,103(5) | 0,043(3) | 0,000 | 0,008(3) | 0,000 |
| O(032) | 0,068(3) | 0,071(3) | 0,054(3) | 0,000 | 0,006(2) | 0,000 |
| O(001) | 0,066(2) | 0,045(2) | 0,063(2) | -0,005(1) | 0,004(1) | 0,002(2) |
| O(002) | 0,050(2) | 0,060(3) | 0,070(3) | 0,000 | -0,006(2) | 0,000 |
| O(11) | 0,115(3) | 0,054(2) | 0,052(2) | 0,004(2) | 0,004(2) | -0,011(2) |
| O(21) | 0,061(2) | 0,069(2) | 0,132(4) | -0,029(2) | 0,000(2) | 0,006(2) |
| N(1) | 0,069(3) | 0,072(4) | 0,053(3) | 0,000 | 0,004(2) | 0,000 |
| N(2) | 0,061(3) | 0,082(4) | 0,070(4) | 0,000 | 0,005(3) | 0,000 |
| N(3) | 0,079(4) | 0,120(6) | 0,051(4) | 0,000 | 0,003(3) | 0,000 |
| O(3) | 0,072(2) | 0,073(2) | 0,151(4) | -0,029(3) | -0,003(3) | 0,001(2) |
| O(2) | 0,152(4) | 0,097(3) | 0,062(2) | -0,005(2) | 0,003(3) | 0,005(3) |
| O(1) | 0,114(3) | 0,081(3) | 0,118(4) | 0,017(3) | 0,048(3) | 0,014(2) |
| C(3) | 0,220(11) | 0,137(7) | 0,057(4) | 0,004(4) | 0,028(5) | 0,012(7) |
| C(1) | 0,152(8) | 0,057(4) | 0,255(13) | -0,013(6) | 0,128(9) | -0,022(4) |
| C(2) | 0,184(9) | 0,138(8) | 0,148(9) | 0,084(7) | 0,099(7) | 0,092(7) |
| C(4) | 0,148(7) | 0,106(5) | 0,083(5) | -0,018(4) | -0,042(5) | 0,032(5) |
| C(5) | 0,121(6) | 0,107(5) | 0,130(7) | -0,022(5) | -0,073(5) | 0,006(4) |
| C(6) | 0,072(4) | 0,104(6) | 0,225(12) | -0,030(6) | 0,021(5) | -0,032(4) |

8.3 [M(15K5)(NO₃)₃] (M = La; Ce)

Tabelle 8.3.1: [La(15K5)(NO₃)₃]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| La(3) | 0,5056(1) | 0,9095(1) | 0,0465(1) | 0,035(1) |
| O(11) | 0,3245(8) | 1,0129(9) | -0,0206(3) | 0,063(2) |
| O(23) | 0,9603(10) | 0,9645(13) | -0,0357(5) | 0,140(4) |
| O(12) | 0,3377(7) | 0,7955(8) | -0,0622(3) | 0,062(2) |
| O(13) | 0,2067(9) | 0,9088(12) | -0,1148(3) | 0,100(3) |
| O(4) | 0,6399(7) | 1,0244(7) | 0,1630(3) | 0,063(2) |
| O(5) | 0,3662(7) | 1,0497(8) | 0,1252(3) | 0,061(2) |
| O(2) | 0,3468(9) | 0,5575(7) | 0,0333(3) | 0,067(2) |
| O(1) | 0,1826(7) | 0,7162(8) | 0,0879(3) | 0,061(2) |
| O(21) | 0,6834(8) | 0,8200(8) | -0,0255(3) | 0,067(2) |
| O(31) | 0,6707(8) | 1,2438(7) | 0,0408(4) | 0,066(2) |
| O(3) | 0,5828(8) | 0,7153(7) | 0,1272(3) | 0,066(2) |
| O(22) | 0,8384(7) | 1,0215(8) | 0,0438(3) | 0,061(2) |
| O(32) | 0,6789(7) | 1,1334(9) | -0,0508(3) | 0,068(2) |
| O(33) | 0,8133(8) | 1,4101(9) | -0,0400(4) | 0,105(3) |
| N(1) | 0,2862(9) | 0,9051(11) | -0,0667(4) | 0,062(2) |
| N(2) | 0,8325(10) | 0,9373(11) | 0,0-60(5) | 0,067(2) |
| N(3) | 0,7236(9) | 1,2655(11) | -0,0188(5) | 0,065(2) |
| C(8) | 0,6900(20) | 0,9349(16) | 0,2029(7) | 0,137(6) |
| C(3) | 0,0988(13) | 0,5339(13) | 0,0894(6) | 0,087(4) |
| C(1) | 0,1867(10) | 0,9716(13) | 0,1233(5) | 0,076(3) |
| C(4) | 0,1611(12) | 0,4741(10) | 0,0354(6) | 0,079(3) |
| C(9) | 0,6138(14) | 1,1544(17) | 0,1913(6) | 0,112(4) |
| C(10) | 0,4370(12) | 1,1114(12) | 0,1871(5) | 0,067(3) |
| C(7) | 0,6714(17) | 0,7845(19) | 0,1840(5) | 0,105(4) |

| | | | | |
|------|------------|------------|-----------|----------|
| C(5) | 0,4140(20) | 0,4664(14) | 0,0667(9) | 0,139(6) |
| C(6) | 0,5390(20) | 0,5470(16) | 0,1112(8) | 0,130(6) |
| C(2) | 0,1051(11) | 0,7856(13) | 0,1339(5) | 0,079(3) |

Tabelle 8.3.2: [La(15K5)(NO₃)₃]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| La(3) | 0,030(1) | 0,039(1) | 0,034(1) | 0,001(1) | 0,002(1) | 0,015(1) |
| O(11) | 0,064(4) | 0,097(5) | 0,042(4) | 0,000(4) | -0,001(3) | 0,051(4) |
| O(23) | 0,077(5) | 0,241(11) | 0,120(8) | -0,034(7) | 0,031(5) | 0,092(6) |
| O(12) | 0,056(3) | 0,072(4) | 0,051(4) | -0,011(3) | -0,007(3) | 0,027(3) |
| O(13) | 0,097(5) | 0,191(8) | 0,043(5) | -0,013(4) | -0,019(4) | 0,096(6) |
| O(4) | 0,079(4) | 0,088(4) | 0,043(4) | -0,017(3) | -0,021(3) | 0,059(4) |
| O(5) | 0,055(4) | 0,092(5) | 0,049(4) | -0,015(3) | 0,001(3) | 0,047(4) |
| O(2) | 0,062(4) | 0,028(3) | 0,092(6) | -0,001(3) | -0,010(4) | 0,009(3) |
| O(1) | 0,031(3) | 0,062(4) | 0,058(5) | 0,003(3) | 0,014(3) | 0,000(3) |
| O(21) | 0,056(4) | 0,093(5) | 0,060(5) | -0,018(3) | 0,003(3) | 0,043(4) |
| O(31) | 0,057(4) | 0,036(3) | 0,095(6) | 0,001(3) | -0,004(4) | 0,016(3) |
| O(3) | 0,089(5) | 0,047(3) | 0,063(5) | 0,010(3) | -0,020(3) | 0,035(3) |
| O(22) | 0,034(3) | 0,075(4) | 0,058(5) | -0,003(3) | -0,004(3) | 0,015(3) |
| O(32) | 0,067(4) | 0,083(5) | 0,049(5) | 0,025(4) | 0,010(3) | 0,034(4) |
| O(33) | 0,071(4) | 0,072(4) | 0,133(7) | 0,064(5) | -0,015(4) | 0,007(4) |
| N(1) | 0,048(4) | 0,104(7) | 0,040(5) | 0,001(4) | 0,002(4) | 0,042(5) |
| N(2) | 0,053(5) | 0,100(6) | 0,064(6) | 0,000(5) | 0,009(4) | 0,050(5) |
| N(3) | 0,051(5) | 0,065(6) | 0,078(7) | 0,026(5) | 0,001(4) | 0,030(4) |
| C(8) | 0,220(16) | 0,091(8) | 0,104(12) | -0,035(8) | -0,108(11) | 0,081(10) |
| C(3) | 0,059(6) | 0,068(7) | 0,088(9) | 0,015(6) | 0,015(6) | -0,003(5) |
| C(1) | 0,041(5) | 0,105(8) | 0,088(8) | -0,017(6) | 0,011(5) | 0,041(5) |
| C(4) | 0,059(6) | 0,032(5) | 0,100(9) | -0,019(5) | -0,012(6) | -0,013(4) |
| C(9) | 0,104(8) | 0,162(11) | 0,103(10) | -0,078(8) | -0,044(7) | 0,090(8) |
| C(10) | 0,068(6) | 0,080(6) | 0,048(7) | -0,021(5) | 0,002(5) | 0,033(5) |
| C(7) | 0,144(10) | 0,163(12) | 0,056(8) | -0,019(8) | -0,038(7) | 0,114(10) |
| C(5) | 0,173(13) | 0,049(6) | 0,208(16) | -0,037(8) | -0,093(13) | 0,064(8) |
| C(6) | 0,178(15) | 0,068(8) | 0,163(16) | -0,019(9) | -0,066(12) | 0,077(10) |
| C(2) | 0,043(5) | 0,104(8) | 0,079(8) | 0,012(5) | 0,037(5) | 0,029(5) |
| La(3) | 0,030(1) | 0,039(1) | 0,034(1) | 0,001(1) | 0,002(1) | 0,015(1) |

Tabelle 8.3.3: [Ce(15K5)(NO₃)₃]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| Ce(01) | 0,2872(1) | 0,0171(1) | 0,2292(1) | 0,029(1) |
| O(1) | 0,1358(2) | -0,1130(1) | 0,3146(2) | 0,042(1) |
| O(3) | 0,5067(2) | -0,0952(1) | 0,2439(2) | 0,040(1) |
| O(4) | 0,3679(2) | -0,0650(1) | 0,0674(1) | 0,038(1) |
| O(32) | 0,5098(2) | 0,0994(2) | 0,1717(2) | 0,045(1) |
| O(5) | 0,0955(2) | -0,0830(2) | 0,1182(2) | 0,042(1) |
| O(31) | 0,4800(2) | 0,1208(2) | 0,3243(2) | 0,045(1) |
| O(21) | 0,2515(2) | 0,1938(2) | 0,1941(2) | 0,043(1) |

| | | | | |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| O(2) | 0,3874(2) | -0,0528(2) | 0,4072(1) | 0,042(1) |
| O(11) | 0,1702(3) | 0,0921(2) | 0,3686(2) | 0,057(1) |
| O(13) | 0,0251(2) | 0,0712(2) | 0,2376(2) | 0,053(1) |
| O(22) | 0,2129(2) | 0,1041(1) | 0,0694(2) | 0,044(1) |
| O(33) | 0,6377(3) | 0,2013(2) | 0,2558(2) | 0,068(1) |
| N(3) | 0,5460(2) | 0,1424(2) | 0,2510(2) | 0,040(1) |
| O(23) | 0,1908(3) | 0,2503(2) | 0,0495(2) | 0,070(1) |
| C(7) | 0,6000(3) | -0,0890(2) | 0,3339(2) | 0,047(1) |
| O(12) | -0,0568(4) | 0,1224(3) | 0,3706(3) | 0,103(1) |
| C(1) | 0,0453(3) | -0,1757(2) | 0,2558(2) | 0,048(1) |
| C(9) | 0,2764(4) | -0,0845(2) | 0,4655(2) | 0,049(1) |
| C(5) | 0,4728(3) | -0,1369(2) | 0,0767(2) | 0,048(1) |
| N(2) | 0,2182(3) | 0,1849(2) | 0,1029(2) | 0,040(1) |
| C(2) | -0,0175(3) | -0,1252(2) | 0,1676(2) | 0,047(1) |
| C(6) | 0,5818(3) | -0,1129(2) | 0,1588(2) | 0,049(1) |
| C(4) | 0,2507(3) | -0,0847(2) | -0,0065(2) | 0,044(1) |
| N(1) | 0,0431(4) | 0,0960(2) | 0,3273(2) | 0,057(1) |
| C(3) | 0,1370(3) | -0,1375(3) | 0,0382(2) | 0,050(1) |
| C(8) | 0,5109(4) | -0,1125(2) | 0,4150(2) | 0,050(1) |
| C(10) | 0,1829(4) | -0,1527(2) | 0,4083(2) | 0,050(1) |

Tabelle 8.3.4: [Ce(15K5)(NO₃)₃]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ce(01) | 0,030(1) | 0,029(1) | 0,027(1) | -0,001(1) | 0,004(1) | 0,000(1) |
| O(1) | 0,050(1) | 0,041(1) | 0,035(1) | 0,005(1) | 0,000(1) | -0,011(1) |
| O(3) | 0,036(1) | 0,047(1) | 0,036(1) | 0,001(1) | 0,003(1) | 0,006(1) |
| O(4) | 0,036(1) | 0,042(1) | 0,038(1) | -0,005(1) | 0,005(1) | 0,002(1) |
| O(32) | 0,045(1) | 0,049(1) | 0,041(1) | -0,004(1) | 0,009(1) | -0,006(1) |
| O(5) | 0,039(1) | 0,049(1) | 0,038(1) | -0,009(1) | 0,011(1) | -0,012(1) |
| O(31) | 0,052(1) | 0,048(1) | 0,034(1) | 0,003(1) | 0,000(1) | -0,008(1) |
| O(21) | 0,050(1) | 0,040(1) | 0,038(1) | -0,002(1) | -0,002(1) | 0,002(1) |
| O(2) | 0,049(1) | 0,043(1) | 0,033(1) | 0,005(1) | -0,001(1) | 0,000(1) |
| O(11) | 0,072(2) | 0,053(2) | 0,046(1) | -0,003(1) | 0,014(1) | 0,010(1) |
| O(13) | 0,047(1) | 0,052(2) | 0,062(2) | 0,000(1) | 0,014(1) | 0,008(1) |
| O(22) | 0,055(1) | 0,034(1) | 0,041(1) | -0,001(1) | -0,005(1) | 0,000(1) |
| O(33) | 0,054(2) | 0,057(2) | 0,092(2) | -0,006(1) | 0,007(1) | -0,026(1) |
| N(3) | 0,034(1) | 0,038(1) | 0,047(1) | 0,003(1) | -0,001(1) | -0,001(1) |
| O(23) | 0,099(2) | 0,039(1) | 0,064(2) | 0,017(1) | -0,029(1) | -0,006(1) |
| C(7) | 0,042(2) | 0,047(2) | 0,049(2) | 0,004(1) | -0,008(1) | 0,006(1) |
| O(12) | 0,102(2) | 0,123(3) | 0,093(2) | 0,017(2) | 0,064(2) | 0,055(2) |
| C(1) | 0,046(2) | 0,046(2) | 0,052(2) | 0,000(1) | 0,004(1) | -0,015(1) |
| C(9) | 0,063(2) | 0,053(2) | 0,029(1) | 0,006(1) | 0,006(1) | -0,004(2) |
| C(5) | 0,052(2) | 0,050(2) | 0,043(2) | -0,003(1) | 0,014(1) | 0,014(1) |
| N(2) | 0,040(1) | 0,033(1) | 0,045(1) | 0,006(1) | -0,005(1) | 0,000(1) |
| C(2) | 0,033(2) | 0,058(2) | 0,048(2) | -0,004(2) | 0,004(1) | -0,012(1) |
| C(6) | 0,042(2) | 0,056(2) | 0,052(2) | 0,005(2) | 0,014(1) | 0,013(1) |
| C(4) | 0,046(2) | 0,055(2) | 0,031(1) | -0,009(1) | 0,003(1) | -0,003(1) |
| N(1) | 0,071(2) | 0,045(2) | 0,061(2) | 0,009(1) | 0,035(2) | 0,017(1) |
| C(3) | 0,049(2) | 0,057(2) | 0,044(2) | -0,018(2) | 0,006(1) | -0,010(2) |

| | | | | | | |
|--------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C(8) | 0,058(2) | 0,047(2) | 0,042(2) | 0,007(1) | -0,010(1) | 0,007(2) |
| C(10) | 0,061(2) | 0,051(2) | 0,039(2) | 0,014(1) | 0,006(1) | -0,007(2) |
| Ce(01) | 0,030(1) | 0,029(1) | 0,027(1) | -0,001(1) | 0,004(1) | 0,000(1) |

8.4 [Nd(H₂O)₄(NO₃)₃]₂(15K5)₃(H₂O)₂

Tabelle 8.4.1: [Nd(H₂O)₄(NO₃)₃]₂(15K5)₃(H₂O)₂: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|------------|-------------|-------------|-----------------|
| Nd(01) | 0,17098(2) | -0,3986(2) | 0,6277(2) | 0,037(1) |
| Nd(02) | 0,12541(2) | -0,1008(2) | 0,2915(2) | 0,038(1) |
| O(003) | 0,12685(8) | 0,1043(17) | 0,3899(6) | 0,037(3) |
| O(004) | 1,6975(11) | -0,5860(20) | 0,7283(10) | 0,053(4) |
| O(005) | 1,5859(11) | -0,3200(20) | 0,5326(10) | 0,059(5) |
| N(5) | 1,8065(19) | -0,2860(30) | 0,5501(18) | 0,082(9) |
| N(2) | 1,3343(12) | 0,1440(30) | 0,2360(14) | 0,064(7) |
| O(008) | 1,8152(7) | -0,3597(19) | 0,7413(8) | 0,050(5) |
| O(009) | 1,8353(12) | -0,3660(30) | 0,6069(14) | 0,093(8) |
| O(010) | 1,2253(15) | -0,2260(30) | 0,3905(12) | 0,082(7) |
| O(011) | 1,3759(10) | -0,1740(20) | 0,3844(9) | 0,048(5) |
| O(012) | 1,1479(9) | -0,1480(20) | 0,1763(7) | 0,057(5) |
| O(013) | 1,7721(11) | -0,6650(30) | 0,6321(10) | 0,098(7) |
| O(014) | 1,3537(9) | 0,0990(20) | 0,2923(8) | 0,051(3) |
| C(22) | 1,9634(19) | -0,5070(50) | 0,8961(18) | 0,138(14) |
| O(016) | 1,9812(12) | -0,3530(30) | 0,8727(10) | 0,075(6) |
| O(017) | 1,8508(19) | -0,2330(40) | 0,5300(17) | 0,136(12) |
| O(018) | 1,6334(11) | -0,2680(20) | 0,6879(9) | 0,063(5) |
| O(019) | 1,7281(12) | -0,1010(20) | 0,6394(11) | 0,055(5) |
| O(020) | 1,5953(11) | -0,5950(30) | 0,6161(10) | 0,086(6) |
| O(021) | 1,2298(11) | -0,4030(20) | 0,2829(11) | 0,055(5) |
| O(022) | 1,1743(13) | -0,5330(20) | 0,1488(10) | 0,088(7) |
| O(345) | 0,9867(12) | -0,1630(20) | 0,0537(10) | 0,066(5) |
| O(934) | 1,1240(11) | -0,0450(20) | 0,0409(10) | 0,090(7) |
| O(026) | 1,2188(11) | 0,3480(30) | 0,3713(10) | 0,055(5) |
| O(027) | 1,3292(12) | -0,2310(30) | 0,2251(12) | 0,101(8) |
| O(028) | 1,8390(11) | -0,4510(30) | 0,8788(8) | 0,087(7) |
| O(029) | 1,7203(9) | -0,2080(20) | 0,8281(7) | 0,063(4) |
| C(1) | 1,0999(17) | -0,6180(30) | 0,1250(12) | 0,099(10) |
| O(032) | 1,2660(12) | 0,0890(30) | 0,2007(10) | 0,074(6) |
| C(3) | 0,9564(9) | -0,3350(30) | 0,1257(10) | 0,062(7) |
| N(1) | 1,2261(11) | 0,2210(20) | 0,3495(11) | 0,033(4) |
| O(384) | 1,7957(11) | 0,0310(30) | 0,7740(11) | 0,082(7) |
| O(036) | 1,7389(14) | -0,8420(30) | 0,5414(13) | 0,079(6) |
| O(039) | 1,3761(12) | 0,2060(30) | 0,2106(12) | 0,096(7) |
| O(040) | 1,7350(13) | -0,2700(30) | 0,5213(10) | 0,065(6) |
| C(6) | 1,0449(15) | -0,0050(30) | -0,0003(12) | 0,054(6) |
| O(042) | 1,2290(14) | -0,3000(30) | 0,0803(13) | 0,138(9) |
| O(043) | 1,4912 | -0,1038 | 0,5754 | 0,101(3) |
| C(14) | 0,15460 | -0,3962 | 0,3593 | 0,134(11) |

| | | | | |
|--------|------------|-------------|------------|-----------|
| O(11) | 1,1936(9) | 0,1930(19) | 0,2866(9) | 0,049(4) |
| C(29) | 1,7172(9) | -0,3460(30) | 0,8674(10) | 0,072(6) |
| N(049) | 1,7280(14) | -0,6970(30) | 0,5629(13) | 0,072(8) |
| C(28) | 1,7620(12) | -0,0710(30) | 0,8685(8) | 0,078(9) |
| C(7) | 1,1671(13) | -0,1050(30) | -0,0065(9) | 0,065(5) |
| O(34) | 1,0314(11) | -0,3820(40) | 0,1655(10) | 0,139(11) |
| C(21) | 1,9111(17) | -0,4910(40) | 0,9312(14) | 0,076(8) |
| C(16) | 1,5644 | 0,0117 | 0,4156 | 0,085(6) |
| C(13) | 1,4968 | -0,5198 | 0,3631 | 0,134(10) |
| O(844) | 1,4085 | -0,3759 | 0,4994 | 0,078(3) |
| C(27) | 1,7469(10) | 0,0610(20) | 0,8163(10) | 0,055(4) |
| C(11) | 1,4106 | -0,5504 | 0,4870 | 0,108(8) |
| C(23) | 2,0147(17) | -0,3560(50) | 0,8243(18) | 0,100(12) |
| O(834) | 1,5276 | -0,2421 | 0,3674 | 0,137(5) |
| C(4) | 0,9547(16) | -0,1860(40) | 0,1053(14) | 0,070(7) |
| C(30) | 1,7803(19) | -0,4370(50) | 0,8977(19) | 0,172(18) |
| C(20) | 1,4170 | -0,3405 | 0,5685 | 0,174(15) |
| O(41) | 1,6825(12) | -0,6100(30) | 0,5310(11) | 0,118(8) |
| C(10) | 1,1940(30) | -0,5680(40) | 0,1009(17) | 0,210(20) |
| C(12) | 1,4147 | -0,5835 | 0,4255 | 0,100(7) |
| C(9) | 1,2030(18) | -0,4360(50) | 0,0530(20) | 0,180(20) |
| C(19) | 1,4121 | -0,1418 | 0,5641 | 0,070(5) |
| C(5) | 0,9955(9) | 0,0000(20) | 0,0330(10) | 0,044(4) |
| C(2) | 1,0579(13) | -0,5690(30) | 0,1686(12) | 0,072(6) |
| C(25) | 1,9081(17) | 0,0430(40) | 0,7648(17) | 0,162(19) |
| O(842) | 1,9209(9) | -0,1130(20) | 0,7667(11) | 0,086(5) |
| N(3) | 1,1528(15) | -0,2110(30) | 0,3654(14) | 0,076(8) |
| O(31) | 1,1297(8) | -0,1460(30) | 0,3050(10) | 0,071(6) |
| C(15) | 1,5804 | -0,1238 | 0,3895 | 0,114(8) |
| C(26) | 1,8548(17) | 0,0770(40) | 0,7847(19) | 0,159(17) |
| O(619) | 1,1136(18) | -0,2560(30) | 0,3978(17) | 0,119(10) |
| N(6) | 1,6304(15) | -0,6320(30) | 0,6883(13) | 0,058(6) |
| O(63) | 1,5983(12) | -0,7390(30) | 0,7091(12) | 0,096(7) |
| C(24) | 1,9960(20) | -0,1600(40) | 0,7900(17) | 0,122(14) |
| O(112) | 1,5582 | -0,0111 | 0,4864 | 0,183(9) |
| C(18) | 1,4917 | 0,0456 | 0,5529 | 0,195(16) |
| C(17) | 1,5343 | 0,0923 | 0,5134 | 0,117(8) |
| C(8) | 1,2220(20) | -0,1710(50) | 0,0290(17) | 0,185(19) |
| O(117) | 1,4871 | -0,5190 | 0,4253 | 0,077(3) |
| O(99) | 1,5310(30) | -0,1280(90) | 0,7520(30) | 0,560(30) |
| O(98) | 1,4583(15) | -0,1480(40) | 0,2069(13) | 0,262(10) |

Tabelle 8.4.2: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3]_2(15\text{K5})_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichungen.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|-----------|
| Nd(01) | 0,029(1) | 0,043(1) | 0,037(1) | -0,002(1) | 0,010(1) | -0,004(1) |
| Nd(02) | 0,031(1) | 0,045(1) | 0,035(1) | -0,001(1) | 0,010(1) | -0,003(1) |
| O(003) | 0,052(6) | 0,038(8) | 0,026(5) | 0,005(5) | 0,020(5) | 0,002(6) |
| O(004) | 0,055(9) | 0,061(10) | 0,041(6) | -0,016(7) | 0,017(6) | -0,022(7) |
| O(005) | 0,048(11) | 0,064(14) | 0,057(11) | -0,008(10) | 0,012(9) | -0,017(9) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|------------|
| N(5) | 0,130(20) | 0,041(16) | 0,130(20) | -0,039(15) | 0,110(20) | -0,013(14) |
| N(2) | 0,033(10) | 0,096(16) | 0,065(14) | -0,007(12) | 0,022(11) | -0,024(10) |
| O(008) | 0,018(6) | 0,050(11) | 0,061(9) | 0,004(7) | -0,005(6) | -0,021(6) |
| O(009) | 0,091(13) | 0,056(13) | 0,160(20) | 0,001(12) | 0,077(13) | 0,007(9) |
| O(010) | 0,123(18) | 0,069(15) | 0,079(12) | -0,008(10) | 0,067(12) | -0,038(12) |
| O(011) | 0,032(9) | 0,057(13) | 0,043(10) | 0,016(8) | 0,004(8) | 0,001(8) |
| O(012) | 0,058(10) | 0,087(13) | 0,019(6) | 0,005(7) | 0,008(6) | 0,007(9) |
| O(013) | 0,084(11) | 0,088(15) | 0,075(11) | -0,004(8) | -0,016(8) | 0,043(9) |
| O(014) | 0,043(6) | 0,072(8) | 0,020(5) | 0,014(5) | -0,005(5) | -0,028(6) |
| C(22) | 0,110(20) | 0,170(40) | 0,120(20) | 0,000(20) | 0,035(19) | -0,020(20) |
| O(016) | 0,074(11) | 0,109(17) | 0,050(8) | -0,016(9) | 0,032(8) | -0,015(10) |
| O(017) | 0,170(20) | 0,140(20) | 0,180(20) | -0,049(16) | 0,160(20) | -0,086(17) |
| O(018) | 0,078(11) | 0,060(12) | 0,063(8) | -0,004(7) | 0,039(8) | 0,022(9) |
| O(019) | 0,062(9) | 0,058(11) | 0,050(9) | 0,020(7) | 0,027(7) | 0,001(7) |
| O(020) | 0,048(7) | 0,117(12) | 0,058(9) | 0,016(9) | -0,015(5) | -0,011(7) |
| O(021) | 0,071(11) | 0,033(10) | 0,058(10) | -0,016(7) | 0,021(8) | -0,006(7) |
| O(022) | 0,136(15) | 0,047(11) | 0,057(10) | -0,001(8) | 0,014(9) | 0,0-44(9) |
| O(345) | 0,065(10) | 0,045(10) | 0,074(11) | -0,018(7) | 0,012(8) | -0,003(8) |
| O(934) | 0,063(12) | 0,087(15) | 0,122(14) | 0,054(11) | 0,040(11) | 0,013(10) |
| O(026) | 0,074(10) | 0,041(12) | 0,066(9) | -0,010(7) | 0,043(8) | 0,006(8) |
| O(027) | 0,098(14) | 0,095(17) | 0,151(18) | 0,027(13) | 0,093(13) | 0,004(11) |
| O(028) | 0,075(14) | 0,160(20) | 0,039(8) | 0,011(10) | 0,034(9) | 0,003(12) |
| O(029) | 0,063(6) | 0,080(11) | 0,048(6) | 0,012(6) | 0,026(5) | -0,005(6) |
| C(1) | 0,130(20) | 0,080(17) | 0,073(11) | -0,049(11) | 0,025(12) | -0,065(14) |
| O(032) | 0,054(9) | 0,102(14) | 0,053(8) | 0,033(8) | 0,007(7) | 0,012(9) |
| C(3) | 0,021(6) | 0,099(19) | 0,059(10) | -0,032(10) | 0,009(6) | -0,029(8) |
| N(1) | 0,043(8) | 0,014(8) | 0,050(10) | 0,019(6) | 0,028(7) | 0,013(6) |
| O(384) | 0,070(10) | 0,109(17) | 0,082(13) | -0,003(11) | 0,045(9) | 0,002(9) |
| O(036) | 0,091(13) | 0,051(14) | 0,092(13) | -0,001(10) | 0,034(10) | -0,006(10) |
| O(039) | 0,111(14) | 0,102(13) | 0,106(13) | 0,031(9) | 0,074(11) | -0,037(10) |
| O(040) | 0,076(12) | 0,074(14) | 0,050(8) | -0,010(8) | 0,032(8) | -0,004(10) |
| C(6) | 0,069(12) | 0,047(11) | 0,044(11) | 0,011(8) | 0,018(9) | 0,015(8) |
| O(042) | 0,176(19) | 0,101(18) | 0,190(20) | -0,038(16) | 0,130(18) | 0,016(14) |
| O(043) | 0,108(8) | 0,073(9) | 0,155(10) | 0,002(8) | 0,088(7) | 0,005(7) |
| C(14) | 0,180(30) | 0,106(18) | 0,200(30) | -0,061(17) | 0,160(20) | -0,017(16) |
| O(11) | 0,069(8) | 0,038(8) | 0,051(8) | -0,003(5) | 0,034(7) | -0,003(5) |
| C(29) | 0,044(7) | 0,112(16) | 0,061(10) | 0,014(10) | 0,023(6) | -0,018(8) |
| N(049) | 0,079(16) | 0,080(20) | 0,070(16) | -0,035(13) | 0,044(13) | -0,035(13) |
| C(28) | 0,109(15) | 0,081(19) | 0,038(7) | 0,029(11) | 0,024(9) | 0,049(14) |
| C(7) | 0,071(9) | 0,079(13) | 0,045(7) | 0,023(8) | 0,022(7) | -0,011(10) |
| O(34) | 0,051(10) | 0,270(30) | 0,073(8) | -0,032(13) | 0,007(8) | -0,068(14) |
| C(21) | 0,090(15) | 0,099(17) | 0,030(8) | 0,001(9) | 0,014(9) | -0,029(12) |
| C(16) | 0,079(10) | 0,059(12) | 0,099(11) | 0,035(10) | 0,017(9) | -0,055(9) |
| C(13) | 0,180(20) | 0,110(20) | 0,062(11) | -0,037(12) | 0,000(11) | 0,071(17) |
| O(844) | 0,066(5) | 0,099(10) | 0,087(6) | 0,024(6) | 0,048(5) | 0,019(5) |
| C(27) | 0,079(8) | 0,034(11) | 0,065(11) | 0,001(7) | 0,041(7) | 0,016(6) |
| C(11) | 0,148(16) | 0,054(13) | 0,050(8) | 0,003(8) | -0,034(9) | 0,037(10) |
| C(23) | 0,063(14) | 0,130(30) | 0,140(20) | -0,042(19) | 0,070(15) | -0,030(15) |
| O(834) | 0,157(13) | 0,083(12) | 0,201(16) | 0,003(10) | 0,104(12) | 0,021(9) |
| C(4) | 0,055(11) | 0,100(20) | 0,064(10) | -0,016(11) | 0,038(9) | 0,010(11) |
| C(30) | 0,150(30) | 0,190(40) | 0,250(40) | 0,120(30) | 0,00160(30) | 0,080(20) |
| C(20) | 0,160(20) | 0,300(40) | 0,094(14) | -0,093(19) | 0,093(15) | -0,140(20) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| O(41) | 0,112(13) | 0,077(15) | 0,115(14) | 0,015(11) | -0,005(10) | 0,042(11) |
| C(10) | 0,460(60) | 0,130(30) | 0,140(30) | -0,020(20) | 0,210(40) | 0,050(30) |
| C(12) | 0,055(8) | 0,112(18) | 0,071(10) | 0,002(10) | -0,039(7) | -0,018(10) |
| C(9) | 0,180(30) | 0,150(40) | 0,280(50) | -0,150(30) | 0,190(30) | -0,100(20) |
| C(19) | 0,056(8) | 0,084(13) | 0,063(9) | -0,017(8) | 0,018(7) | 0,017(7) |
| C(5) | 0,038(8) | 0,021(10) | 0,069(10) | -0,004(7) | 0,016(7) | 0,005(6) |
| C(2) | 0,081(12) | 0,050(14) | 0,091(11) | 0,025(10) | 0,041(10) | -0,017(8) |
| C(25) | 0,099(18) | 0,068(18) | 0,190(30) | 0,100(19) | -0,073(16) | -0,076(14) |
| O(842) | 0,043(6) | 0,066(10) | 0,145(14) | 0,012(8) | 0,035(7) | -0,018(5) |
| N(3) | 0,078(16) | 0,085(17) | 0,094(18) | -0,019(13) | 0,064(15) | -0,054(12) |
| O(31) | 0,032(7) | 0,115(15) | 0,079(10) | -0,028(10) | 0,036(7) | -0,007(7) |
| C(15) | 0,080(11) | 0,090(17) | 0,170(20) | 0,083(15) | 0,043(12) | 0,000(10) |
| C(26) | 0,073(15) | 0,180(40) | 0,220(40) | 0,100(30) | 0,054(19) | 0,046(18) |
| O(619) | 0,155(19) | 0,102(17) | 0,180(20) | -0,061(14) | 0,149(18) | -0,059(14) |
| N(6) | 0,080(14) | 0,028(12) | 0,065(12) | 0,013(8) | 0,029(11) | 0,000(9) |
| O(63) | 0,051(7) | 0,129(17) | 0,107(13) | 0,045(11) | 0,031(7) | -0,008(8) |
| C(24) | 0,190(30) | 0,100(20) | 0,170(30) | -0,006(19) | 0,160(30) | -0,030(20) |
| O(112) | 0,191(16) | 0,116(16) | 0,300(20) | 0,048(16) | 0,158(17) | -0,021(12) |
| C(18) | 0,350(40) | 0,070(20) | 0,270(40) | -0,010(20) | 0,230(40) | 0,010(20) |
| C(17) | 0,165(19) | 0,027(12) | 0,180(20) | 0,004(12) | 0,093(17) | 0,015(12) |
| C(8) | 0,350(50) | 0,180(30) | 0,120(20) | 0,080(20) | 0,200(30) | 0,100(30) |
| O(117) | 0,071(6) | 0,071(8) | 0,088(7) | -0,005(6) | 0,030(5) | 0,000(5) |

8.5 [Gd(H₂O)₇(NO₃)₂Cl₄(15K5)₃(H₂O)₂

Tabelle 8.5.1: [Gd(H₂O)₇(NO₃)₂Cl₄(15K5)₃(H₂O)₂: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|------------|-----------|-----------|-----------------|
| Gd(01) | -0,4418(1) | 0,2811(1) | 0,8091(1) | 0,035(1) |
| Gd(02) | 0,0506(1) | 0,2941(1) | 1,3064(1) | 0,035(1) |
| Cl(03) | -0,2884(2) | 0,2383(1) | 0,5563(1) | 0,065(1) |
| Cl(04) | -0,2937(2) | 0,5049(1) | 0,8760(1) | 0,070(1) |
| O(221) | -0,0778(4) | 0,2508(2) | 1,2260(2) | 0,061(1) |
| O(206) | -0,0935(3) | 0,4191(2) | 1,2641(2) | 0,050(1) |
| O(105) | -0,2850(3) | 0,2017(2) | 0,8877(2) | 0,047(1) |
| O(103) | -0,4443(4) | 0,3564(2) | 0,9114(2) | 0,055(1) |
| O(201) | 0,0409(4) | 0,3674(3) | 1,4087(3) | 0,057(1) |
| O(102) | -0,6334(3) | 0,3783(2) | 0,8056(2) | 0,050(1) |
| O(101) | -0,5497(4) | 0,2081(2) | 0,9289(2) | 0,049(1) |
| O(106) | -0,2496(4) | 0,2322(3) | 0,7273(2) | 0,061(1) |
| O(207) | -0,1565(4) | 0,2849(3) | 1,3849(2) | 0,058(1) |
| O(107) | -0,4676(4) | 0,3328(3) | 0,6711(2) | 0,060(1) |
| O(204) | 0,1360(4) | 0,1962(2) | 1,4146(2) | 0,052(1) |
| O(203) | 0,2198(4) | 0,2062(3) | 1,2474(3) | 0,069(1) |
| O(111) | -0,4514(4) | 0,1408(3) | 0,7935(3) | 0,061(1) |
| O(11) | -0,3249(4) | 0,4659(2) | 1,1658(3) | 0,061(1) |
| O(2) | -0,1920(4) | 0,0198(3) | 0,9168(3) | 0,064(1) |
| O(222) | -0,0149(4) | 0,1545(2) | 1,3206(3) | 0,062(1) |
| O(205) | 0,0989(4) | 0,3610(2) | 1,1653(2) | 0,057(1) |

| | | | | |
|--------|-------------|------------|-----------|----------|
| O(1) | -0,4065(4) | 0,0811(3) | 1,0255(3) | 0,063(1) |
| O(112) | -0,6248(4) | 0,2231(2) | 0,7758(3) | 0,065(1) |
| O(3) | -0,0492(4) | 0,1274(3) | 0,8057(3) | 0,072(1) |
| O(25) | 0,2937(5) | 0,2273(3) | 1,5146(3) | 0,069(1) |
| C(1) | 0,0561(8) | 0,1627(5) | 0,8179(7) | 0,093(3) |
| O(12) | -0,1030(5) | 0,5267(3) | 1,1204(3) | 0,066(1) |
| O(15) | -0,3488(4) | 0,4221(3) | 1,3322(3) | 0,066(1) |
| O(4) | -0,0425(5) | 0,2028(3) | 0,9320(3) | 0,080(2) |
| O(13) | -0,1231(4) | 0,6196(3) | 1,2357(3) | 0,070(1) |
| O(104) | -0,3257(4) | 0,3952(3) | 0,7653(2) | 0,060(1) |
| C(21) | 0,5181(8) | 0,1686(6) | 1,3117(6) | 0,101(3) |
| O(14) | -0,3028(5) | 0,5729(3) | 1,3657(3) | 0,081(2) |
| N(1) | -0,5657(5) | 0,1516(3) | 0,7802(3) | 0,047(1) |
| O(23) | 0,3771(5) | 0,0757(3) | 1,3271(3) | 0,078(2) |
| N(2) | -0,0785(5) | 0,1775(3) | 1,2644(3) | 0,054(1) |
| O(202) | 0,2357(5) | 0,3584(5) | 1,2920(4) | 0,107(2) |
| O(24) | 0,4416(5) | 0,2193(3) | 1,3607(3) | 0,083(2) |
| O(5) | -0,2792(6) | 0,2033(3) | 1,0400(3) | 0,087(2) |
| O(22) | 0,1603(5) | 0,0249(3) | 1,4332(3) | 0,071(1) |
| O(113) | -0,6153(5) | 0,0957(3) | 0,7724(3) | 0,068(1) |
| O(223) | -0,1372(6) | 0,1310(3) | 1,2473(4) | 0,093(2) |
| O(21) | 0,2433(5) | 0,0641(3) | 1,5579(3) | 0,075(1) |
| C(4) | -0,1709(12) | 0,2403(6) | 1,0429(6) | 0,106(3) |
| C(12) | -0,0962(10) | 0,6042(8) | 1,3149(6) | 0,112(4) |
| C(11) | -0,0144(6) | 0,6060(4) | 1,1843(5) | 0,072(2) |
| C(23) | 0,3992(7) | 0,2668(5) | 1,4784(5) | 0,077(2) |
| C(3) | -0,0493(11) | 0,1969(7) | 1,0159(6) | 0,115(4) |
| C(17) | -0,3774(7) | 0,3960(4) | 1,2107(5) | 0,067(2) |
| C(9) | -0,1466(7) | 0,0087(5) | 0,8404(4) | 0,072(2) |
| C(20) | -0,0530(7) | 0,6005(4) | 1,1089(5) | 0,076(2) |
| C(7) | -0,3443(7) | -0,0003(4) | 1,0279(4) | 0,065(2) |
| C(13) | -2035(11) | 0,6163(8) | 1,3668(7) | 0,126(4) |
| C(10) | -0,0252(7) | 0,0408(4) | 0,8154(5) | 0,082(2) |
| C(18) | -0,2465(8) | 0,4519(4) | 1,0964(4) | 0,073(2) |
| C(19) | -0,1806(7) | 0,5232(4) | 1,0645(4) | 0,065(2) |
| C(8) | -0,3053(6) | -0,0136(4) | 0,9485(5) | 0,065(2) |
| C(5) | -0,2982(11) | 0,1384(6) | 1,1019(5) | 0,105(3) |
| C(30) | 0,5010(8) | 0,0815(6) | 1,3350(6) | 0,094(3) |
| C(25) | 0,2207(9) | 0,1177(5) | 1,6098(4) | 0,085(2) |
| C(16) | -0,4410(6) | 0,4154(5) | 1,2855(5) | 0,074(2) |
| C(14) | -0,3076(9) | 0,4950(5) | 1,4212(4) | 0,084(3) |
| C(22) | 0,4928(8) | 0,2169(6) | 1,4296(5) | 0,093(3) |
| C(6) | -0,4133(7) | 0,1071(5) | 1,0966(4) | 0,073(2) |
| C(15) | -0,3999(8) | 0,4532(5) | 1,3993(5) | 0,082(3) |
| C(29) | 0,3504(8) | -0,0073(4) | 1,3492(6) | 0,087(3) |
| C(26) | 0,1471(9) | 0,0157(5) | 1,5673(5) | 0,085(2) |
| C(2) | 0,0656(8) | 0,1571(6) | 0,9014(7) | 0,107(3) |
| C(27) | 0,1741(9) | -0,0318(4) | 1,5054(5) | 0,080(2) |
| C(28) | 0,2132(8) | -0,0068(4) | 1,3665(5) | 0,081(2) |
| C(24) | 0,3196(9) | 0,1716(5) | 1,5854(5) | 0,088(3) |
| Cl(01) | -0,7561(2) | 0,2387(1) | 1,0662(1) | 0,061(1) |
| Cl(02) | -0,2258(2) | 0,5061(1) | 0,6111(1) | 0,068(1) |

| | | | | |
|--------|------------|-----------|-----------|----------|
| O(991) | -0,0781(5) | 0,3453(4) | 1,5547(3) | 0,089(2) |
| O(992) | -0,5448(5) | 0,3423(4) | 1,0633(3) | 0,084(2) |

Tabelle 8.5.2: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NO}_3)]_2\text{Cl}_4(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})_2$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-17} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichungen.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Gd(01) | 0,035(1) | 0,036(1) | 0,033(1) | -0,009(1) | -0,005(1) | 0,001(1) |
| Gd(02) | 0,036(1) | 0,034(1) | 0,033(1) | -0,006(1) | -0,007(1) | -0,001(1) |
| Cl(03) | 0,076(1) | 0,073(1) | 0,048(1) | -0,020(1) | -0,002(1) | -0,009(1) |
| Cl(04) | 0,078(1) | 0,069(1) | 0,074(1) | -0,032(1) | 0,003(1) | -0,028(1) |
| O(221) | 0,080(3) | 0,049(2) | 0,056(3) | -0,006(2) | -0,030(2) | -0,009(2) |
| O(206) | 0,049(2) | 0,044(2) | 0,051(2) | -0,005(2) | -0,010(2) | 0,006(2) |
| O(105) | 0,039(2) | 0,061(2) | 0,039(2) | -0,011(2) | -0,013(2) | 0,004(2) |
| O(103) | 0,068(3) | 0,054(2) | 0,049(3) | -0,021(2) | -0,007(2) | -0,013(2) |
| O(201) | 0,064(3) | 0,059(3) | 0,055(3) | -0,023(2) | -0,006(2) | -0,015(2) |
| O(102) | 0,038(2) | 0,051(2) | 0,060(2) | -0,020(2) | -0,010(2) | 0,010(2) |
| O(101) | 0,052(2) | 0,046(2) | 0,044(2) | -0,007(2) | 0,004(2) | -0,007(2) |
| O(106) | 0,051(2) | 0,074(3) | 0,048(2) | -0,013(2) | 0,001(2) | 0,008(2) |
| O(207) | 0,051(2) | 0,063(3) | 0,057(3) | -0,013(2) | 0,002(2) | -0,010(2) |
| O(107) | 0,063(3) | 0,072(3) | 0,037(2) | -0,009(2) | -0,014(2) | 0,011(2) |
| O(204) | 0,063(2) | 0,044(2) | 0,047(2) | -0,006(2) | -0,023(2) | 0,000(2) |
| O(203) | 0,069(3) | 0,072(3) | 0,048(3) | -0,011(2) | -0,002(2) | 0,026(2) |
| O(111) | 0,045(2) | 0,059(2) | 0,083(3) | -0,031(2) | -0,010(2) | 0,004(2) |
| O(11) | 0,067(3) | 0,048(2) | 0,065(3) | -0,013(2) | -0,009(2) | -0,004(2) |
| O(2) | 0,063(3) | 0,064(3) | 0,070(3) | -0,029(2) | 0,003(2) | -0,013(2) |
| O(222) | 0,075(3) | 0,049(2) | 0,068(3) | -0,007(2) | -0,038(2) | -0,007(2) |
| O(205) | 0,064(3) | 0,047(2) | 0,048(2) | -0,004(2) | 0,005(2) | 0,003(2) |
| O(1) | 0,069(3) | 0,054(2) | 0,057(3) | -0,005(2) | -0,011(2) | 0,005(2) |
| O(112) | 0,067(3) | 0,044(2) | 0,083(3) | -0,012(2) | -0,034(2) | 0,007(2) |
| O(3) | 0,052(3) | 0,058(3) | 0,092(4) | -0,010(2) | 0,001(2) | 0,006(2) |
| O(25) | 0,076(3) | 0,065(3) | 0,069(3) | -0,010(2) | -0,028(3) | -0,007(2) |
| C(1) | 0,056(5) | 0,079(6) | 0,129(9) | -0,017(5) | 0,024(5) | -0,009(4) |
| O(12) | 0,073(3) | 0,056(3) | 0,060(3) | 0,002(2) | -0,012(2) | -0,002(2) |
| O(15) | 0,052(2) | 0,077(3) | 0,062(3) | -0,014(2) | 0,000(2) | 0,004(2) |
| O(4) | 0,063(3) | 0,081(3) | 0,093(4) | -0,007(3) | -0,027(3) | -0,006(3) |
| O(13) | 0,052(3) | 0,082(3) | 0,082(3) | -0,028(3) | -0,015(2) | -0,003(2) |
| O(104) | 0,074(3) | 0,060(3) | 0,053(3) | -0,013(2) | 0,003(2) | -0,034(2) |
| C(21) | 0,066(5) | 0,131(8) | 0,091(7) | -0,029(6) | 0,016(5) | 0,005(5) |
| O(14) | 0,082(3) | 0,101(4) | 0,062(3) | -0,021(3) | -0,026(3) | 0,000(3) |
| N(1) | 0,053(3) | 0,049(3) | 0,041(3) | -0,015(2) | -0,005(2) | -0,010(2) |
| O(23) | 0,073(3) | 0,069(3) | 0,085(4) | -0,020(3) | -0,025(3) | 0,021(3) |
| N(2) | 0,067(3) | 0,039(3) | 0,064(3) | -0,016(2) | -0,026(3) | -0,007(2) |
| O(202) | 0,078(4) | 0,185(7) | 0,091(4) | -0,069(4) | 0,024(3) | -0,077(4) |
| O(24) | 0,060(3) | 0,098(4) | 0,092(4) | -0,023(3) | -0,014(3) | -0,009(3) |
| O(5) | 0,112(4) | 0,089(4) | 0,066(3) | -0,021(3) | -0,021(3) | -0,019(3) |
| O(22) | 0,099(4) | 0,047(2) | 0,066(3) | -0,009(2) | -0,026(3) | -0,001(2) |
| O(113) | 0,076(3) | 0,058(3) | 0,079(3) | -0,023(2) | -0,015(3) | -0,019(2) |
| O(223) | 0,127(5) | 0,069(3) | 0,102(4) | -0,012(3) | -0,057(4) | -0,037(3) |
| O(21) | 0,095(4) | 0,073(3) | 0,062(3) | -0,015(2) | -0,012(3) | -0,020(3) |
| C(4) | 0,165(10) | 0,102(7) | 0,076(6) | -0,024(5) | -0,035(7) | -0,059(7) |

| | | | | | | |
|--------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C(12) | 0,096(7) | 0,165(10) | 0,104(8) | -0,066(7) | -0,044(6) | -0,014(6) |
| C(11) | 0,048(4) | 0,057(4) | 0,108(6) | -0,012(4) | -0,010(4) | -0,006(3) |
| C(23) | 0,071(5) | 0,075(5) | 0,094(6) | -0,023(4) | -0,022(4) | -0,020(4) |
| C(3) | 0,128(9) | 0,118(8) | 0,114(8) | -0,001(6) | -0,079(7) | -0,040(7) |
| C(17) | 0,074(5) | 0,059(4) | 0,073(5) | -0,012(4) | -0,024(4) | -0,012(3) |
| C(9) | 0,082(5) | 0,067(4) | 0,069(5) | -0,034(4) | -0,001(4) | 0,001(4) |
| C(20) | 0,072(5) | 0,056(4) | 0,081(5) | 0,000(4) | 0,011(4) | -0,003(3) |
| C(7) | 0,061(4) | 0,054(4) | 0,067(5) | 0,002(3) | -0,005(3) | 0,000(3) |
| C(13) | 0,120(9) | 0,178(11) | 0,115(8) | -0,095(8) | -0,034(7) | -0,012(8) |
| C(10) | 0,068(5) | 0,061(4) | 0,100(6) | -0,018(4) | 0,017(4) | 0,014(4) |
| C(18) | 0,095(5) | 0,069(5) | 0,057(4) | -0,027(4) | -0,021(4) | 0,006(4) |
| C(19) | 0,076(5) | 0,072(4) | 0,043(4) | -0,018(3) | -0,005(3) | 0,005(4) |
| C(8) | 0,057(4) | 0,050(4) | 0,087(5) | -0,014(3) | -0,006(4) | -0,015(3) |
| C(5) | 0,147(9) | 0,113(7) | 0,061(5) | 0,000(5) | -0,045(6) | -0,037(7) |
| C(30) | 0,072(5) | 0,098(7) | 0,099(7) | -0,029(5) | -0,013(5) | 0,026(5) |
| C(25) | 0,124(7) | 0,093(6) | 0,039(4) | -0,014(4) | 0,001(4) | -0,027(5) |
| C(16) | 0,043(4) | 0,081(5) | 0,092(6) | 0,006(4) | -0,023(4) | -0,014(3) |
| C(14) | 0,107(7) | 0,087(5) | 0,044(4) | -0,015(4) | -0,025(4) | 0,034(5) |
| C(22) | 0,070(5) | 0,119(7) | 0,088(6) | -0,011(5) | -0,024(5) | -0,017(5) |
| C(6) | 0,081(5) | 0,080(5) | 0,050(4) | -0,009(3) | -0,003(3) | -0,002(4) |
| C(15) | 0,084(5) | 0,086(5) | 0,062(5) | -0,018(4) | 0,013(4) | 0,010(4) |
| C(29) | 0,099(7) | 0,053(4) | 0,102(7) | -0,023(4) | -0,024(5) | 0,024(4) |
| C(26) | 0,105(6) | 0,086(6) | 0,065(5) | 0,004(4) | -0,013(5) | -0,041(5) |
| C(2) | 0,059(5) | 0,085(6) | 0,173(11) | -0,017(6) | -0,032(6) | -0,004(4) |
| C(27) | 0,121(7) | 0,049(4) | 0,068(5) | 0,000(4) | -0,026(5) | -0,012(4) |
| C(28) | 0,118(7) | 0,052(4) | 0,080(5) | -0,027(4) | -0,036(5) | 0,006(4) |
| C(24) | 0,120(7) | 0,079(5) | 0,071(5) | -0,010(4) | -0,037(5) | -0,017(5) |
| Cl(01) | 0,062(1) | 0,068(1) | 0,056(1) | -0,027(1) | 0,007(1) | -0,007(1) |
| Cl(02) | 0,082(1) | 0,076(1) | 0,053(1) | -0,016(1) | -0,003(1) | -0,031(1) |
| O(991) | 0,088(4) | 0,118(5) | 0,070(4) | -0,043(3) | 0,007(3) | -0,027(3) |
| O(992) | 0,073(3) | 0,106(4) | 0,085(4) | -0,046(3) | 0,011(3) | -0,022(3) |

8.6 [Lu(H₂O)₈](ClO₄)₃(B15K5)₂(H₂O)

Tabelle 8.6.1: [Lu(H₂O)₈](ClO₄)₃(B15K5)₂(H₂O): Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|------------|------------|-----------|-----------------|
| Lu(01) | 0,2153(1) | 0,0934(1) | 0,7589(1) | 0,054(1) |
| Cl(02) | 0,5229(2) | 0,2691(2) | 0,3678(1) | 0,054(1) |
| Cl(03) | 0,4828(4) | 0,2102(4) | 0,0620(2) | 0,083(1) |
| O(99) | 0,1430(7) | 0,2499(5) | 0,6822(3) | 0,048(1) |
| O(5) | 0,0026(7) | 0,4174(7) | 0,5777(3) | 0,056(2) |
| O(007) | 0,4096(6) | 0,393(6) | 0,6856(3) | 0,051(1) |
| O(008) | 0,1627(7) | -0,0017(7) | 0,6808(3) | 0,057(2) |
| O(009) | 0,0711(6) | 0,2810(6) | 0,8035(3) | 0,050(1) |
| O(010) | 0,3553(8) | -0,1209(6) | 0,7788(3) | 0,061(2) |
| O(4) | 0,0829(7) | 0,5070(6) | 0,6746(3) | 0,052(1) |
| O(012) | 0,4777(10) | 0,3765(8) | 0,4033(4) | 0,082(2) |
| O(2) | 0,4377(8) | 0,2035(8) | 0,5978(3) | 0,067(2) |

| | | | | |
|--------|-------------|------------|------------|-----------|
| O(014) | 0,2126(9) | 0,0441(7) | 0,8658(3) | 0,067(2) |
| O(6) | 0,1332(11) | 0,3490(8) | 0,9146(3) | 0,076(2) |
| O(3) | 0,3762(8) | 0,3521(7) | 0,7015(4) | 0,067(2) |
| O(1) | 0,1878(9) | 0,1863(8) | 0,5552(4) | 0,079(2) |
| O(018) | 0,3734(8) | 0,1661(8) | 0,7915(4) | 0,068(2) |
| O(7) | 0,0121(10) | 0,1708(9) | 0,9494(4) | 0,079(2) |
| O(020) | 0,6306(10) | 0,1618(8) | 0,3990(4) | 0,079(2) |
| O(021) | -0,0033(8) | 0,0820(8) | 0,7829(4) | 0,071(2) |
| O(10) | -0,0775(9) | 0,5339(8) | 0,8542(4) | 0,070(2) |
| O(9) | -0,2066(9) | 0,4367(9) | 0,7780(5) | 0,102(4) |
| O(024) | 0,5869(12) | 0,2921(8) | 0,3077(4) | 0,085(2) |
| C(14) | -0,1846(12) | 0,3870(12) | 0,5287(5) | 0,064(2) |
| O(026) | 0,4930(30) | 0,2030(20) | 0,1220(8) | 0,237(14) |
| C(1) | -0,0437(11) | 0,3468(9) | 0,5476(4) | 0,051(2) |
| C(24) | 0,0369(14) | 0,5558(11) | 0,8650(5) | 0,068(3) |
| C(2) | -0,0972(10) | 0,5179(9) | 0,6112(5) | 0,056(2) |
| C(4) | 0,1803(13) | 0,5596(10) | 0,6858(5) | 0,064(2) |
| C(13) | -0,2127(17) | 0,3061(16) | 0,4939(6) | 0,085(4) |
| O(032) | 0,4050(11) | 0,2367(10) | 0,3606(6) | 0,101(3) |
| C(15) | 0,1429(13) | 0,4644(10) | 0,8988(4) | 0,062(2) |
| C(3) | -0,0208(12) | 0,5857(9) | 0,6315(5) | 0,062(2) |
| C(10) | 0,0575(12) | 0,2321(10) | 0,5324(5) | 0,062(2) |
| C(21) | -0,3050(20) | 0,3690(20) | 0,7858(17) | 0,200(20) |
| O(8) | -0,1987(10) | 0,2207(15) | 0,8620(5) | 0,119(4) |
| C(5) | 0,2919(12) | 0,4705(12) | 0,7266(5) | 0,068(3) |
| C(25) | 0,0586(18) | 0,6672(12) | 0,8470(6) | 0,086(4) |
| C(6) | 0,4706(14) | 0,3523(14) | 0,6507(7) | 0,081(3) |
| C(23) | -0,1659(15) | 0,6127(12) | 0,8072(7) | 0,090(4) |
| C(28) | 0,2629(16) | 0,4791(15) | 0,9135(7) | 0,086(4) |
| C(12) | -0,1122(19) | 0,1968(14) | 0,4768(7) | 0,085(4) |
| C(9) | 0,2984(18) | 0,2040(20) | 0,5163(6) | 0,109(6) |
| C(7) | 0,4253(16) | 0,3317(14) | 0,5972(7) | 0,089(4) |
| C(11) | 0,0200(20) | 0,1573(14) | 0,4965(7) | 0,094(5) |
| C(20) | -0,3230(30) | 0,3180(40) | 0,8440(20) | 0,240(30) |
| C(8) | 0,4352(16) | 0,1637(19) | 0,5390(7) | 0,105(5) |
| C(22) | -0,2735(17) | 0,5630(17) | 0,7993(9) | 0,126(8) |
| C(16) | 0,0740(20) | 0,3345(17) | 0,9740(5) | 0,103(5) |
| C(18) | -0,1380(30) | 0,1950(30) | 0,9609(11) | 0,158(10) |
| C(17) | 0,0640(20) | 0,2220(18) | 0,9913(6) | 0,105(5) |
| C(19) | -0,1990(30) | 0,1720(40) | 0,9226(10) | 0,210(18) |
| C(26) | 0,1780(20) | 0,6809(17) | 0,8637(8) | 0,101(5) |
| C(27) | 0,2800(18) | 0,5889(18) | 0,8955(8) | 0,095(4) |
| O(401) | 0,4580(30) | 0,3210(20) | 0,0346(12) | 0,222(12) |
| O(308) | 0,6150(20) | 0,1220(30) | 0,0472(10) | 0,264(18) |
| O(309) | 0,3910(50) | 0,1880(40) | 0,0607(17) | 0,300(18) |
| Cl(4) | -0,1972 | -0,0343 | 0,6998 | 0,126(2) |
| O(002) | -0,2796 | 0,0791 | 0,7307 | 0,198(10) |

Tabelle 8.6.2: $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_3(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichungen

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Lu(01) | 0,050(1) | 0,056(1) | 0,053(1) | -0,004(1) | -0,005(1) | -0,018(1) |
| Cl(02) | 0,052(1) | 0,051(1) | 0,059(1) | -0,018(1) | 0,001(1) | -0,019(1) |
| Cl(03) | 0,076(2) | 0,108(2) | 0,058(2) | -0,003(2) | -0,019(1) | -0,028(2) |
| O(99) | 0,056(3) | 0,041(3) | 0,038(3) | -0,002(2) | -0,008(2) | -0,009(3) |
| O(5) | 0,046(3) | 0,062(4) | 0,053(3) | -0,013(3) | -0,009(3) | -0,011(3) |
| O(007) | 0,041(3) | 0,056(3) | 0,054(3) | -0,006(3) | 0,008(3) | -0,019(3) |
| O(008) | 0,047(3) | 0,073(4) | 0,058(4) | -0,027(3) | -0,004(3) | -0,026(3) |
| O(009) | 0,046(3) | 0,045(3) | 0,046(3) | -0,015(2) | -0,005(2) | -0,003(2) |
| O(010) | 0,077(4) | 0,040(3) | 0,050(3) | 0,003(3) | -0,006(3) | -0,009(3) |
| O(4) | 0,055(3) | 0,048(3) | 0,053(3) | 0,002(3) | -0,017(3) | -0,018(3) |
| O(012) | 0,082(5) | 0,064(4) | 0,095(6) | -0,049(4) | 0,009(5) | -0,017(4) |
| O(2) | 0,069(4) | 0,074(5) | 0,052(4) | 0,001(3) | 0,010(3) | -0,028(4) |
| O(014) | 0,074(5) | 0,063(4) | 0,038(3) | 0,003(3) | 0,001(3) | -0,007(3) |
| O(6) | 0,109(7) | 0,082(5) | 0,048(4) | -0,011(4) | -0,009(4) | -0,046(5) |
| O(3) | 0,058(4) | 0,071(4) | 0,073(5) | -0,001(4) | -0,002(3) | -0,028(4) |
| O(1) | 0,074(5) | 0,084(5) | 0,054(4) | -0,019(4) | -0,010(4) | -0,002(4) |
| O(018) | 0,063(4) | 0,090(5) | 0,066(4) | -0,016(4) | -0,006(3) | -0,045(4) |
| O(7) | 0,080(5) | 0,101(6) | 0,063(4) | -0,023(4) | 0,022(4) | -0,045(5) |
| O(020) | 0,086(6) | 0,067(5) | 0,064(5) | -0,014(4) | -0,009(4) | -0,009(4) |
| O(021) | 0,049(4) | 0,092(5) | 0,083(5) | -0,026(4) | 0,015(3) | -0,039(4) |
| O(10) | 0,072(5) | 0,069(4) | 0,061(4) | -0,015(3) | -0,013(4) | -0,017(4) |
| O(9) | 0,061(5) | 0,090(6) | 0,130(8) | -0,056(6) | -0,043(5) | 0,016(4) |
| O(024) | 0,112(7) | 0,065(5) | 0,076(5) | -0,010(4) | 0,003(5) | -0,035(5) |
| C(14) | 0,059(6) | 0,080(7) | 0,057(5) | -0,007(5) | -0,003(4) | -0,031(5) |
| O(026) | 0,270(30) | 0,205(19) | 0,113(11) | -0,050(12) | -0,103(15) | 0,060(17) |
| C(1) | 0,060(5) | 0,057(5) | 0,038(4) | 0,000(4) | -0,010(4) | -0,023(4) |
| C(24) | 0,094(8) | 0,064(6) | 0,047(5) | -0,027(5) | 0,012(5) | -0,030(6) |
| C(2) | 0,046(5) | 0,051(5) | 0,056(5) | -0,007(4) | -0,015(4) | -0,001(4) |
| C(4) | 0,074(7) | 0,057(5) | 0,067(6) | -0,008(5) | -0,009(5) | -0,032(5) |
| C(13) | 0,100(10) | 0,133(12) | 0,059(6) | -0,004(7) | -0,010(6) | -0,083(10) |
| O(032) | 0,076(6) | 0,102(7) | 0,145(10) | -0,031(7) | -0,008(6) | -0,049(5) |
| C(15) | 0,081(7) | 0,065(6) | 0,044(5) | -0,015(4) | -0,003(5) | -0,031(5) |
| C(3) | 0,071(6) | 0,043(4) | 0,060(5) | 0,002(4) | -0,014(5) | -0,011(4) |
| C(10) | 0,072(6) | 0,059(5) | 0,046(5) | -0,006(4) | -0,010(4) | -0,015(5) |
| C(21) | 0,075(11) | 0,160(20) | 0,330(40) | -0,170(30) | -0,112(19) | 0,057(13) |
| O(8) | 0,052(5) | 0,216(14) | 0,100(7) | -0,062(8) | 0,031(5) | -0,062(7) |
| C(5) | 0,066(6) | 0,083(7) | 0,060(6) | -0,002(5) | -0,010(5) | -0,034(6) |
| C(25) | 0,122(11) | 0,058(6) | 0,068(7) | -0,016(5) | 0,007(7) | -0,028(7) |
| C(6) | 0,068(7) | 0,087(8) | 0,097(9) | -0,012(7) | 0,011(6) | -0,041(6) |
| C(23) | 0,075(8) | 0,070(7) | 0,094(9) | -0,027(7) | -0,025(7) | 0,010(6) |
| C(28) | 0,083(8) | 0,102(10) | 0,074(8) | -0,024(7) | -0,006(6) | -0,035(7) |
| C(12) | 0,114(11) | 0,084(9) | 0,077(8) | -0,012(7) | -0,021(8) | -0,055(9) |
| C(9) | 0,101(11) | 0,174(17) | 0,051(6) | -0,022(8) | 0,020(7) | -0,057(11) |
| C(7) | 0,079(8) | 0,092(9) | 0,079(8) | 0,011(7) | 0,014(7) | -0,026(7) |
| C(11) | 0,138(14) | 0,070(8) | 0,071(8) | -0,024(6) | 0,000(8) | -0,036(8) |
| C(20) | 0,120(20) | 0,330(50) | 0,370(60) | -0,260(50) | 0,130(30) | -0,160(30) |
| C(8) | 0,072(8) | 0,136(14) | 0,073(8) | -0,022(9) | 0,005(7) | -0,004(8) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C(22) | 0,077(9) | 0,112(12) | 0,127(13) | -0,060(11) | -0,028(9) | 0,043(9) |
| C(16) | 0,172(16) | 0,112(11) | 0,042(6) | -0,006(6) | 0,001(7) | -0,075(11) |
| C(18) | 0,150(20) | 0,250(30) | 0,103(15) | -0,042(17) | 0,057(14) | -0,120(20) |
| C(17) | 0,150(15) | 0,122(12) | 0,055(7) | -0,013(7) | 0,009(8) | -0,069(12) |
| C(19) | 0,170(20) | 0,470(60) | 0,089(13) | -0,060(20) | 0,048(14) | -0,240(30) |
| C(26) | 0,141(15) | 0,096(11) | 0,089(10) | -0,040(9) | 0,035(10) | -0,074(11) |
| C(27) | 0,089(10) | 0,114(12) | 0,099(10) | -0,035(9) | 0,007(8) | -0,054(9) |
| O(401) | 0,280(30) | 0,162(16) | 0,260(20) | 0,105(17) | -0,180(20) | -0,115(17) |
| O(308) | 0,131(14) | 0,310(30) | 0,169(18) | 0,094(19) | 0,044(13) | 0,053(17) |
| O(309) | 0,370(50) | 0,280(40) | 0,250(40) | 0,040(30) | -0,070(40) | -0,130(40) |
| Cl(4) | 0,070(2) | 0,077(2) | 0,237(6) | -0,016(3) | -0,054(3) | -0,024(2) |
| O(002) | 0,240(20) | 0,090(9) | 0,270(20) | 0,003(12) | -0,125(19) | -0,051(12) |

8.7 [Lu(H₂O)₈]₂(ClO₄)₆(18K6)₃

Tabelle 8.7.1: [Lu(H₂O)₈]₂(ClO₄)₆(18K6)₃: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| O(2) | 0,3158(9) | -0,3730(11) | -0,1313(9) | 0,154(7) |
| O(3) | 0,2231(15) | -0,2617(8) | -0,1466(10) | 0,162(8) |
| O(7) | 0,0987(9) | -0,2470(5) | -0,3003(10) | 0,123(5) |
| O(8) | 0,0178(10) | -0,3494(7) | -0,4104(7) | 0,116(4) |
| O(9) | 0,1307(13) | -0,4457(7) | -0,3626(9) | 0,136(6) |
| O(10) | 0,2547(9) | -0,4795(6) | -0,2225(9) | 0,121(5) |
| C(1) | 0,1690(20) | -0,5060(11) | -0,3361(17) | 0,148(11) |
| C(2) | 0,2570(30) | -0,5001(14) | -0,2740(30) | 0,220(20) |
| C(3) | 0,3423(18) | -0,4597(16) | -0,1570(30) | 0,220(30) |
| C(4) | 0,3440(20) | -0,4240(40) | -0,1030(20) | 0,350(60) |
| C(5) | 0,3409(15) | -0,3210(30) | -0,0779(15) | 0,270(40) |
| C(6) | 0,2980(40) | -0,2560(30) | -0,1140(30) | 0,350(50) |
| C(7) | 0,1780(30) | -0,2067(9) | -0,1904(19) | 0,165(15) |
| C(8) | 0,1492(17) | -0,2053(11) | -0,2710(30) | 0,230(20) |
| C(9) | 0,0701(15) | -0,2472(11) | -0,3807(14) | 0,131(10) |
| C(10) | -0,050(20) | -0,2872(13) | -0,4217(15) | 0,160(12) |
| C(11) | 0,0478(15) | -0,3703(11) | -0,4459(9) | 0,110(7) |
| C(12) | 0,0783(15) | -0,4351(12) | -0,4277(12) | 0,118(8) |
| O(21) | -0,1537(7) | -0,2698(5) | -0,3187(6) | 0,077(3) |
| O(23) | -0,0802(6) | -0,3754(4) | -0,1097(4) | 0,062(2) |
| O(24) | -0,1789(6) | -0,4818(4) | -0,1775(5) | 0,061(2) |
| O(26) | -0,2591(6) | -0,3734(5) | -0,3898(4) | 0,069(2) |
| O(221) | -0,1210(6) | -0,2619(4) | -0,1859(6) | 0,068(2) |
| O(251) | -0,2205(5) | -0,4891(4) | -0,3164(5) | 0,057(2) |
| C(40) | -0,2409(16) | -0,3214(12) | -0,4206(9) | 0,127(9) |
| C(41) | -0,2170(20) | -0,2683(16) | -0,3850(20) | 0,210(20) |
| C(42) | -0,1631(18) | -0,2140(10) | -0,2908(18) | 0,124(11) |
| C(43) | -0,1093(16) | -0,2130(8) | -0,2229(16) | 0,119(9) |
| C(44) | -0,0548(11) | -0,2708(10) | -0,1104(12) | 0,115(8) |
| C(45) | -0,0751(12) | -0,3198(10) | -0,0787(8) | 0,094(6) |
| C(46) | -0,0983(12) | -0,4199(12) | -0,0754(8) | 0,106(7) |
| C(47) | -0,1054(10) | -0,4796(9) | -0,1032(9) | 0,088(5) |

| | | | | |
|--------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| C(48) | -0,1827(12) | -0,5378(7) | -0,2092(12) | 0,088(6) |
| C(49) | -0,2440(11) | -0,5334(7) | -0,2870(11) | 0,086(5) |
| C(50) | -0,2868(10) | -0,4806(8) | -0,3908(9) | 0,084(5) |
| C(51) | -0,2611(10) | -0,4303(9) | -0,4194(7) | 0,087(6) |
| O(22) | -0,6479(5) | -0,0945(5) | -0,8650(4) | 0,067(2) |
| O(25) | -0,3557(5) | -0,0994(4) | -0,5812(4) | 0,052(2) |
| O(211) | -0,6109(5) | -0,2115(4) | -0,7976(5) | 0,066(2) |
| O(231) | -0,5302(5) | 0,0066(4) | -0,8269(4) | 0,053(2) |
| O(241) | -0,4147(5) | 0,0122(4) | -0,6726(4) | 0,055(2) |
| O(261) | -0,4908(6) | -0,1889(4) | -0,6490(5) | 0,064(2) |
| C(20) | -0,5221(13) | -0,2491(7) | -0,6776(9) | 0,085(5) |
| C(21) | -0,6100(12) | -0,2445(9) | -0,7434(10) | 0,093(5) |
| C(22) | -0,6943(10) | -0,1924(9) | -0,8545(11) | 0,100(6) |
| C(23) | -0,6863(11) | -0,1494(9) | -0,8997(9) | 0,101(6) |
| C(24) | -0,6627(9) | -0,0427(7) | -0,9113(7) | 0,072(4) |
| C(25) | -0,6218(9) | 0,0122(7) | -0,8693(8) | 0,071(4) |
| C(26) | -0,4849(10) | 0,0594(6) | -0,7860(8) | 0,067(4) |
| C(27) | -0,4698(10) | 0,0622(6) | -0,7146(8) | 0,068(4) |
| C(28) | -0,3958(10) | 0,0097(7) | -0,6021(7) | 0,068(4) |
| C(29) | -0,3282(9) | -0,0387(7) | -0,5582(7) | 0,068(4) |
| C(30) | -0,3908(10) | -0,1278(8) | -0,5478(6) | 0,073(4) |
| C(31) | -0,4188(10) | -0,1907(7) | -0,5751(7) | 0,076(4) |
| Lu(1) | -0,3799(1) | -0,1534(1) | -0,7714(1) | 0,045(1) |
| O(901) | -0,4076(5) | -0,1902(3) | -0,8785(4) | 0,047(2) |
| O(902) | -0,2969(5) | -0,2413(3) | -0,7428(4) | 0,046(2) |
| O(903) | -0,4761(6) | -0,2315(4) | -0,8052(5) | 0,061(2) |
| O(904) | -0,3139(5) | -0,1732(3) | -0,6523(3) | 0,043(2) |
| O(905) | -0,4763(4) | -0,1214(3) | -0,7499(3) | 0,032(1) |
| O(906) | -0,4650(5) | -0,0847(3) | -0,8615(4) | 0,048(2) |
| O(907) | -0,3352(5) | -0,0587(3) | -0,7140(4) | 0,044(2) |
| O(908) | -0,2648(4) | -0,1236(3) | -0,7696(4) | 0,043(2) |
| Lu(2) | 0,0426(1) | -0,4089(1) | -0,2245(1) | 0,057(1) |
| O(909) | 0,1308(6) | -0,3443(4) | -0,1330(4) | 0,070(3) |
| O(910) | 0,1403(4) | -0,3777(3) | -0,2447(3) | 0,036(2) |
| O(911) | 0,1337(6) | -0,4877(4) | -0,1958(5) | 0,062(2) |
| O(912) | -0,0197(6) | -0,4293(5) | -0,3412(4) | 0,071(3) |
| O(913) | 0,0693(5) | -0,4480(4) | -0,1187(4) | 0,057(2) |
| O(914) | -0,0001(6) | -0,3137(4) | -0,2793(5) | 0,066(3) |
| O(915) | -0,0701(5) | -0,3773(3) | -0,2255(4) | 0,047(2) |
| O(916) | -0,0436(5) | -0,4941(3) | -0,2532(4) | 0,050(2) |
| Cl(1) | 0,2044(3) | -0,1354(2) | -0,4453(2) | 0,071(1) |
| O(1) | 0,1440(20) | -0,1620(30) | -0,4770(20) | 0,470(40) |
| O(4) | 0,2460(20) | -0,1437(12) | -0,3784(10) | 0,254(15) |
| O(5) | 0,1925(13) | -0,0811(8) | -0,4770(8) | 0,183(9) |
| O(6) | 0,2300(30) | -0,1633(14) | -0,4710(20) | 0,360(30) |
| Cl(2) | 0,0941(2) | -0,0913(2) | -0,1038(2) | 0,063(1) |
| O(1#) | 0,0323(8) | -0,0943(5) | -0,1780(5) | 0,105(4) |
| O(2#) | 0,1062(10) | -0,0338(5) | -0,0729(6) | 0,113(4) |
| O(3#) | 0,1747(12) | -0,0932(9) | -0,0957(10) | 0,156(6) |
| O(4#) | 0,0982(9) | -0,1401(6) | -0,0647(7) | 0,121(5) |
| Cl(3) | 0,4701(2) | -0,1132(2) | -0,0522(2) | 0,057(1) |
| O(5#) | 0,4940(12) | -0,0542(7) | -0,0594(8) | 0,137(6) |

| | | | | |
|--------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| O(6#) | 0,4033(6) | -0,1333(5) | -0,1220(5) | 0,080(3) |
| O(11) | 0,5380(10) | -0,1545(8) | -0,0192(7) | 0,146(7) |
| O(12) | 0,4377(8) | -0,1048(6) | -0,0115(5) | 0,104(4) |
| Cl(4) | -0,1028(2) | -0,1157(1) | -0,4034(2) | 0,056(1) |
| O(13) | -0,0496(12) | -0,1596(10) | -0,3509(10) | 0,174(8) |
| O(14) | -0,0554(10) | -0,0723(6) | -0,4079(8) | 0,129(6) |
| O(15) | -0,1580(7) | -0,0895(4) | -0,3869(6) | 0,075(3) |
| O(16) | -0,1500(9) | -0,1498(6) | -0,4657(8) | 0,118(5) |
| Cl(5) | 0,4241(2) | -0,6409(1) | -0,1113(2) | 0,059(1) |
| O(17) | 0,4183(10) | -0,6894(5) | -0,0756(6) | 0,102(4) |
| O(18) | 0,3453(15) | -0,6296(8) | -0,1688(12) | 0,245(15) |
| O(19) | 0,4613(7) | -0,5877(4) | -0,0690(6) | 0,084(3) |
| O(20) | 0,4690(20) | -0,6599(8) | -0,1342(17) | 0,255(16) |
| Cl(6) | -0,2383(3) | -0,3365(1) | -0,5964(2) | 0,061(1) |
| O(7#) | -0,2161(8) | -0,3854(5) | -0,5505(6) | 0,092(3) |
| O(8#) | -0,2263(10) | -0,2774(5) | -0,5689(6) | 0,111(4) |
| O(9#) | -0,3136(14) | -0,3411(7) | -0,6597(13) | 0,195(10) |
| O(10#) | -0,1892(16) | -0,3378(7) | -0,6253(12) | 0,0177(9) |

Tabelle 8.7.2: [Lu(H₂O)₈]₂(ClO₄)₆(18K6)₃: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰ m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O(2) | 0,056(8) | 0,240(20) | 0,102(11) | 0,059(14) | 0,013(8) | 0,009(11) |
| O(3) | 0,250(20) | 0,139(14) | 0,190(16) | -0,086(12) | 0,180(17) | -0,140(15) |
| O(7) | 0,120(10) | 0,048(6) | 0,234(17) | 0,061(8) | 0,122(12) | 0,023(7) |
| O(8) | 0,140(12) | 0,113(11) | 0,114(10) | 0,049(8) | 0,085(10) | 0,028(9) |
| O(9) | 0,238(19) | 0,107(10) | 0,129(12) | 0,037(9) | 0,145(14) | 0,081(11) |
| O(10) | 0,118(11) | 0,113(10) | 0,183(14) | 0,078(10) | 0,117(12) | 0,076(9) |
| C(1) | 0,200(30) | 0,097(17) | 0,230(30) | -0,024(19) | 0,170(30) | 0,026(19) |
| C(2) | 0,320(50) | 0,140(20) | 0,430(60) | 0,160(30) | 0,350(60) | 0,180(30) |
| C(3) | 0,073(18) | 0,160(30) | 0,380(60) | 0,190(40) | 0,100(30) | 0,075(19) |
| C(4) | 0,100(30) | 0,550(120) | 0,140(30) | 0,170(50) | -0,070(30) | -0,120(50) |
| C(5) | 0,046(12) | 0,600(110) | 0,069(15) | -0,110(30) | -0,010(11) | -0,080(30) |
| C(6) | 0,370(70) | 0,540(100) | 0,350(70) | -0,360(70) | 0,320(70) | -0,410(80) |
| C(7) | 0,360(50) | 0,045(11) | 0,240(30) | -0,037(14) | 0,260(40) | -0,074(17) |
| C(8) | 0,104(18) | 0,081(16) | 0,460(70) | 0,140(30) | 0,130(30) | 0,038(15) |
| C(9) | 0,113(17) | 0,138(19) | 0,180(20) | 0,115(18) | 0,109(18) | 0,040(15) |
| C(10) | 0,210(30) | 0,160(20) | 0,160(20) | 0,090(20) | 0,130(30) | 0,060(20) |
| C(11) | 0,141(18) | 0,147(19) | 0,064(10) | 0,010(11) | 0,074(12) | 0,005(15) |
| C(12) | 0,134(19) | 0,140(20) | 0,096(15) | -0,052(15) | 0,078(15) | -0,016(16) |
| O(21) | 0,071(7) | 0,067(7) | 0,090(7) | 0,048(6) | 0,046(6) | 0,019(5) |
| O(23) | 0,070(6) | 0,079(6) | 0,043(4) | -0,011(4) | 0,035(4) | 0,005(5) |
| O(24) | 0,061(6) | 0,053(5) | 0,083(6) | 0,026(5) | 0,049(5) | 0,015(4) |
| O(26) | 0,082(7) | 0,082(6) | 0,046(5) | -0,002(5) | 0,040(5) | -0,001(5) |
| O(221) | 0,060(6) | 0,047(5) | 0,101(7) | -0,020(5) | 0,050(6) | -0,017(4) |
| O(251) | 0,049(5) | 0,054(5) | 0,071(6) | -0,015(4) | 0,037(5) | 0,00-8(4) |
| C(40) | 0,150(20) | 0,170(20) | 0,046(9) | 0,044(11) | 0,052(12) | -0,023(18) |
| C(41) | 0,130(20) | 0,180(30) | 0,290(50) | 0,170(30) | 0,090(30) | 0,010(20) |
| C(42) | 0,140(20) | 0,068(14) | 0,240(30) | 0,077(19) | 0,150(20) | 0,042(14) |
| C(43) | 0,140(20) | 0,036(9) | 0,240(30) | -0,026(14) | 0,140(20) | -0,027(11) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| C(44) | 0,066(11) | 0,124(17) | 0,132(17) | -0,088(15) | 0,045(12) | -0,022(11) |
| C(45) | 0,076(11) | 0,141(17) | 0,052(8) | -0,032(10) | 0,030(8) | 0,013(11) |
| C(46) | 0,086(12) | 0,170(20) | 0,042(8) | 0,004(11) | 0,029(9) | 0,023(13) |
| C(47) | 0,067(10) | 0,119(15) | 0,078(11) | 0,056(11) | 0,042(9) | 0,019(10) |
| C(48) | 0,099(13) | 0,053(9) | 0,177(19) | 0,038(10) | 0,117(14) | 0,024(8) |
| C(49) | 0,074(10) | 0,050(8) | 0,137(16) | -0,034(10) | 0,064(12) | -0,008(8) |
| C(50) | 0,069(10) | 0,080(11) | 0,083(11) | -0,041(9) | 0,035(9) | -0,008(9) |
| C(51) | 0,063(9) | 0,143(16) | 0,041(7) | -0,016(9) | 0,024(7) | 0,034(10) |
| O(22) | 0,048(5) | 0,077(6) | 0,050(5) | 0,001(5) | 0,014(4) | -0,002(5) |
| O(25) | 0,054(5) | 0,066(5) | 0,040(4) | 0,003(4) | 0,030(4) | 0,008(4) |
| O(211) | 0,048(5) | 0,070(6) | 0,074(6) | -0,005(5) | 0,032(5) | -0,018(4) |
| O(231) | 0,062(5) | 0,048(5) | 0,059(5) | 0,017(4) | 0,041(5) | 0,019(4) |
| O(241) | 0,066(5) | 0,050(5) | 0,061(5) | -0,009(4) | 0,044(5) | 0,006(4) |
| O(261) | 0,076(6) | 0,059(5) | 0,059(5) | 0,013(4) | 0,042(5) | -0,009(5) |
| C(20) | 0,131(15) | 0,053(8) | 0,097(12) | 0,015(8) | 82(12) | -0,019(9) |
| C(21) | 0,095(13) | 0,093(12) | 0,103(13) | -0,020(10) | 65(12) | -0,048(10) |
| C(22) | 0,047(9) | 0,087(12) | 0,120(15) | -0,015(11) | 23(10) | -0,025(9) |
| C(23) | 0,055(9) | 0,115(15) | 0,079(11) | -0,010(11) | 0,009(8) | 0,004(10) |
| C(24) | 0,051(8) | 0,097(12) | 0,052(7) | 0,024(8) | 0,021(7) | 0,029(8) |
| C(25) | 0,073(10) | 0,072(10) | 0,078(9) | 0,030(8) | 0,050(8) | 0,039(8) |
| C(26) | 0,087(10) | 0,045(7) | 0,085(10) | 0,015(7) | 0,060(9) | 0,012(7) |
| C(27) | 0,078(10) | 0,044(7) | 0,098(11) | -0,006(7) | 0,061(9) | 0,009(7) |
| C(28) | 0,076(9) | 0,072(9) | 0,066(8) | -0,020(7) | 0,046(8) | 0,007(8) |
| C(29) | 0,060(8) | 0,095(11) | 0,048(7) | -0,025(7) | 0,031(7) | -0,016(8) |
| C(30) | 0,083(10) | 0,103(12) | 0,037(6) | 0,002(7) | 0,037(7) | 0,001(9) |
| C(31) | 0,093(11) | 0,087(11) | 0,056(8) | 0,030(8) | 0,048(9) | 0,014(9) |
| Lu(1) | 0,050(1) | 0,043(1) | 0,049(1) | 0,002(1) | 0,033(1) | 0,002(1) |
| O(901) | 0,067(5) | 0,047(4) | 0,033(4) | 0,003(3) | 0,032(4) | 0,014(4) |
| O(902) | 0,059(5) | 0,038(4) | 0,045(4) | 0,012(3) | 0,033(4) | 0,020(4) |
| O(903) | 0,066(6) | 0,049(5) | 0,089(6) | -0,024(4) | 0,057(5) | -0,022(4) |
| O(904) | 0,049(4) | 0,048(4) | 0,029(3) | 0,006(3) | 0,021(3) | 0,010(3) |
| O(905) | 0,031(3) | 0,038(4) | 0,031(3) | 0,003(3) | 0,021(3) | 0,004(3) |
| O(906) | 0,057(5) | 0,048(4) | 0,037(4) | 0,013(3) | 0,027(4) | 0,023(4) |
| O(907) | 0,050(4) | 0,033(4) | 0,060(5) | -0,008(3) | 0,039(4) | -0,006(3) |
| O(908) | 0,042(4) | 0,045(4) | 0,057(4) | -0,005(3) | 0,038(4) | -0,007(3) |
| Lu(2) | 0,059(1) | 0,059(1) | 0,060(1) | -0,001(1) | 0,039(1) | -0,002(1) |
| O(909) | 0,091(7) | 0,076(6) | 0,050(5) | -0,016(4) | 0,045(5) | -0,033(5) |
| O(910) | 0,033(3) | 0,038(4) | 0,043(4) | 0,006(3) | 0,026(3) | 0,000(3) |
| O(911) | 0,068(6) | 0,046(5) | 0,096(7) | 0,025(4) | 0,062(6) | 0,016(4) |
| O(912) | 0,081(6) | 0,096(7) | 0,043(4) | -0,015(4) | 0,039(5) | -0,042(6) |
| O(913) | 0,063(5) | 0,067(5) | 0,038(4) | 0,002(4) | 0,029(4) | -0,008(4) |
| O(914) | 0,067(6) | 0,053(5) | 0,108(7) | 0,038(5) | 0,068(6) | 0,021(4) |
| O(915) | 0,049(4) | 0,045(4) | 0,062(5) | 0,010(4) | 0,041(4) | 0,007(4) |
| O(916) | 0,068(5) | 0,041(4) | 0,059(5) | -0,011(4) | 0,047(4) | -0,018(4) |
| Cl(1) | 0,082(2) | 0,075(2) | 0,050(2) | 0,012(2) | 0,036(2) | 0,005(2) |
| O(1) | 0,180(30) | 0,700(100) | 0,300(40) | 0,130(50) | 0,010(30) | -0,260(50) |
| O(4) | 0,390(40) | 0,230(20) | 0,107(13) | 0,041(14) | 0,130(20) | 0,130(30) |
| O(5) | 0,202(19) | 0,138(14) | 0,089(10) | 0,036(10) | 0,019(11) | -0,044(13) |
| O(6) | 0,740(80) | 0,230(30) | 0,370(40) | 0,140(30) | 0,470(60) | 0,250(40) |
| Cl(2) | 0,080(2) | 0,054(2) | 0,047(2) | 0,004(1) | 0,032(2) | -0,007(2) |
| O(1#) | 0,122(10) | 0,082(7) | 0,049(6) | 0,012(5) | 0,016(6) | -0,034(7) |
| O(2#) | 0,153(12) | 0,066(7) | 0,076(7) | 0,001(6) | 0,043(8) | 0,002(7) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| O(3#) | 0,145(14) | 0,161(16) | 0,177(16) | -0,024(13) | 0,103(13) | -0,029(12) |
| O(4#) | 0,134(11) | 0,106(10) | 0,089(8) | 0,043(7) | 0,047(8) | -0,020(8) |
| Cl(3) | 0,057(2) | 0,065(2) | 0,040(2) | 0,000(1) | 0,022(1) | 0,009(2) |
| O(5#) | 0,189(16) | 0,102(10) | 0,139(12) | -0,024(9) | 0,107(12) | -0,050(11) |
| O(6#) | 0,067(6) | 0,098(8) | 0,057(6) | -0,004(5) | 0,026(5) | -0,002(6) |
| O(11) | 0,132(12) | 0,175(15) | 0,089(9) | 0,025(9) | 0,041(9) | 0,095(11) |
| O(12) | 0,111(9) | 0,148(12) | 0,059(6) | 0,009(7) | 0,054(7) | 0,032(8) |
| Cl(4) | 0,064(2) | 0,055(2) | 0,063(2) | -0,006(2) | 0,045(2) | -0,003(2) |
| O(13) | 0,163(15) | 0,230(20) | 0,161(15) | 0,087(14) | 0,115(14) | 0,110(15) |
| O(14) | 0,172(13) | 0,118(10) | 0,178(13) | -0,091(10) | 0,148(12) | -0,079(10) |
| O(15) | 0,085(7) | 0,059(6) | 0,101(7) | -0,016(5) | 0,066(6) | -0,005(5) |
| O(16) | 0,141(11) | 0,114(10) | 0,145(11) | -0,081(9) | 0,109(10) | -0,067(9) |
| Cl(5) | 0,080(2) | 0,044(2) | 0,047(2) | -0,006(1) | 0,033(2) | -0,016(2) |
| O(17) | 0,194(13) | 0,050(6) | 0,096(8) | -0,010(5) | 0,104(9) | -0,022(7) |
| O(18) | 0,200(20) | 0,091(11) | 0,182(18) | 0,024(12) | -0,030(16) | -0,049(13) |
| O(19) | 0,088(7) | 0,045(5) | 0,084(7) | -0,028(5) | 0,031(6) | -0,020(5) |
| O(20) | 0,480(40) | 0,126(14) | 0,440(40) | -0,150(20) | 0,430(40) | -0,170(20) |
| Cl(6) | 0,087(2) | 0,040(2) | 0,057(2) | 0,006(1) | 0,043(2) | -0,006(2) |
| O(7#) | 0,141(10) | 0,061(6) | 0,084(7) | 0,033(5) | 0,072(8) | 0,015(6) |
| O(8#) | 0,162(12) | 0,058(6) | 0,074(7) | -0,001(5) | 0,048(8) | 0,023(7) |
| O(9#) | 0,176(18) | 0,087(11) | 0,230(20) | 0,048(12) | 0,064(17) | -0,024(11) |
| O(10#) | 0,300(30) | 0,106(12) | 0,240(20) | 0,058(12) | 0,220(20) | 0,042(14) |

8.8 [Dy(H₂O)₃18K6][(H₂O)18K6](ClO₄)₃

Tabelle 8.8.1: [Dy(H₂O)₃18K6][(H₂O)18K6](ClO₄)₃: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|------------|------------|------------|-----------------|
| Dy(01) | 0,7708(1) | 0,1648(1) | 0,2098(1) | 0,050(1) |
| Cl(02) | 0,7496(3) | -0,1276(2) | 0,3745(2) | 0,073(1) |
| Cl(03) | 1,2073(3) | 0,0392(2) | 0,3123(2) | 0,081(1) |
| Cl(04) | 0,7333(5) | -0,0677(5) | 0,0002(3) | 0,196(4) |
| O(006) | 0,9132(7) | 0,1268(4) | 0,2978(4) | 0,073(2) |
| O(007) | 0,7289(7) | 0,2198(4) | 0,3107(3) | 0,065(2) |
| O(4) | 0,5453(7) | 0,1737(5) | 0,2009(4) | 0,078(2) |
| O(1) | 0,9637(9) | 0,1535(7) | 0,1607(5) | 0,105(3) |
| O(6) | 0,9092(9) | 0,2674(5) | 0,2178(5) | 0,086(3) |
| O(5) | 0,6775(8) | 0,2747(4) | 0,1649(4) | 0,070(2) |
| O(3) | 0,6633(9) | 0,0670(4) | 0,2568(4) | 0,075(2) |
| O(2) | 0,8288(9) | 0,0452(5) | 0,1753(4) | 0,081(3) |
| O(014) | 0,7096(8) | 0,1502(4) | 0,0943(3) | 0,075(2) |
| C(5) | 0,7963(18) | -0,0126(7) | 0,2137(8) | 0,100(6) |
| O(201) | 0,4967(12) | 0,1761(8) | 0,4157(6) | 0,120(4) |
| O(22) | 0,7231(9) | -0,1550(6) | 0,3069(4) | 0,107(3) |
| O(203) | 0,9090(10) | 0,1370(5) | 0,4281(5) | 0,100(3) |
| C(208) | 0,8550(30) | 0,3858(11) | 0,3916(14) | 0,158(10) |
| O(24) | 0,6598(12) | -0,0793(6) | 0,3864(7) | 0,128(4) |
| O(021) | 0,7336(11) | 0,2552(5) | 0,5039(5) | 0,105(3) |
| C(10) | 0,5479(15) | 0,2862(8) | 0,1626(8) | 0,092(5) |

| | | | | |
|--------|------------|------------|------------|-----------|
| O(202) | 0,6968(16) | 0,1122(7) | 0,4950(8) | 0,144(5) |
| O(34) | 1,2988(15) | 0,0233(9) | 0,3597(9) | 0,196(7) |
| O(23) | 0,8645(10) | -0,0957(6) | 0,3797(6) | 0,121(4) |
| C(8) | 0,4701(13) | 0,1171(8) | 0,2174(8) | 0,094(5) |
| O(32) | 1,1922(14) | 0,1079(6) | 0,2983(8) | 0,162(6) |
| O(204) | 0,9483(13) | 0,2761(8) | 0,4040(9) | 0,168(7) |
| O(206) | 0,5208(12) | 0,2979(7) | 0,3410(6) | 0,113(4) |
| C(204) | 0,8780(30) | 0,0742(12) | 0,4576(16) | 0,229(16) |
| C(1) | 1,0344(13) | 0,2510(9) | 0,2192(8) | 0,092(5) |
| C(207) | 0,9550(30) | 0,3425(14) | 0,4019(17) | 0,206(14) |
| C(9) | 0,4829(12) | 0,2217(7) | 0,1532(8) | 0,085(4) |
| O(21) | 0,7508(11) | -1848(6) | 0,4183(6) | 0,129(4) |
| C(206) | 1,0390(17) | 0,2324(16) | 0,4266(13) | 0,154(9) |
| O(31) | 1,0954(11) | 0,0122(8) | 0,3226(8) | 0,164(6) |
| C(12) | 0,8743(17) | 0,3243(8) | 0,1729(9) | 0,106(5) |
| C(203) | 0,7950(40) | 0,0647(11) | 0,4890(20) | 0,290(30) |
| C(7) | 0,5425(14) | 0,0821(8) | 0,2741(8) | 0,089(4) |
| C(4) | 0,9469(19) | 0,0351(12) | 0,1478(10) | 0,132(8) |
| C(211) | 0,4060(18) | 0,2629(13) | 0,3450(13) | 0,144(8) |
| C(201) | 0,4890(20) | 0,1317(16) | 0,4718(11) | 0,159(10) |
| C(205) | 1,0100(20) | 0,1697(15) | 0,4609(10) | 0,142(8) |
| C(212) | 0,4058(19) | 0,2289(16) | 0,4113(13) | 0,156(9) |
| O(205) | 0,7466(16) | 0,3539(6) | 0,3828(9) | 0,158(6) |
| C(3) | 0,9797(18) | 0,0989(12) | 0,1149(9) | 0,121(7) |
| C(6) | 0,6702(18) | -0,0007(8) | 0,2251(8) | 0,103(5) |
| C(11) | 0,7453(15) | 0,3372(8) | 0,1766(8) | 0,096(4) |
| C(202) | 0,5880(30) | 0,0810(11) | 0,4790(10) | 0,148(10) |
| C(2) | 1,0548(17) | 0,2033(11) | 0,1636(9) | 0,118(6) |
| O(33) | 1,2474(17) | 0,0070(9) | 0,2552(10) | 0,199(7) |
| C(210) | 0,5300(20) | 0,3565(12) | 0,3783(13) | 0,147(8) |
| C(209) | 0,6370(30) | 0,3944(10) | 0,3663(10) | 0,139(8) |
| O(43) | 0,7435 | -0,1013 | 0,0610 | 0,171(6) |
| O(42) | 0,8449 | -0,0370 | -0,0078 | 0,180(6) |
| O(44) | 0,6270 | -0,0647 | -0,0385 | 0,780(60) |
| O(46) | 0,7544 | -0,1550 | -0,0359 | 0,710(40) |

Tabelle 8.8.2: $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_318\text{K6}][(\text{H}_2\text{O})18\text{K6}](\text{ClO}_4)_3$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichungen.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Dy(01) | 0,051(1) | 0,055(1) | 0,044(1) | -0,004(1) | 0,003(1) | 0,001(1) |
| Cl(02) | 0,066(2) | 0,072(2) | 0,080(2) | -0,004(2) | 0,004(2) | -0,004(2) |
| Cl(03) | 0,060(2) | 0,073(2) | 0,106(3) | 0,009(2) | 0,002(2) | 0,005(2) |
| Cl(04) | 0,097(4) | 0,346(11) | 0,154(5) | 0,133(7) | 0,051(4) | 0,070(5) |
| O(006) | 0,061(5) | 0,094(6) | 0,059(5) | 0,004(4) | -0,009(4) | 0,019(5) |
| O(007) | 0,071(5) | 0,068(5) | 0,057(5) | -0,013(4) | 0,008(4) | 0,003(4) |
| O(4) | 0,050(5) | 0,098(7) | 0,081(5) | 0,018(5) | -0,007(4) | 0,004(5) |
| O(1) | 0,073(6) | 0,145(10) | 0,104(7) | -0,043(7) | 0,043(6) | -0,017(7) |
| O(6) | 0,082(7) | 0,089(7) | 0,089(7) | -0,006(6) | 0,021(5) | -0,026(6) |
| O(5) | 0,077(6) | 0,068(5) | 0,064(5) | 0,010(4) | 0,004(4) | 0,007(5) |
| O(3) | 0,087(7) | 0,066(6) | 0,070(5) | 0,009(4) | -0,003(5) | -0,003(5) |

| | | | | | | |
|--------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| O(2) | 0,108(8) | 0,064(6) | 0,069(5) | -0,010(5) | 0,005(5) | 0,023(5) |
| O(014) | 0,095(6) | 0,081(6) | 0,046(4) | -0,001(4) | 0,001(4) | -0,001(5) |
| C(5) | 0,147(18) | 0,058(9) | 0,085(10) | -0,017(8) | -0,021(11) | 0,020(10) |
| O(201) | 0,111(9) | 0,145(11) | 0,111(9) | -0,014(8) | 0,040(7) | 0,0-15(9) |
| O(22) | 0,106(7) | 0,125(8) | 0,086(7) | -0,029(6) | -0,001(6) | 0,007(7) |
| O(203) | 0,099(8) | 0,109(8) | 0,089(7) | 0,015(6) | 0,000(6) | 0,028(6) |
| C(208) | 0,200(30) | 0,080(14) | 0,210(20) | -0,402(15) | 0,100(20) | -0,064(18) |
| O(24) | 0,115(9) | 0,115(9) | 0,159(11) | -0,033(8) | 0,032(8) | 0,033(7) |
| O(021) | 0,149(10) | 0,098(7) | 0,071(6) | -0,014(5) | 0,025(6) | -0,017(7) |
| C(10) | 0,099(12) | 0,090(11) | 0,089(10) | 0,026(9) | 0,018(9) | 0,038(10) |
| O(202) | 0,160(13) | 0,088(9) | 0,193(14) | -0,001(9) | 0,053(11) | -0,026(10) |
| O(34) | 0,143(13) | 0,208(16) | 0,215(17) | 0,062(13) | -0,070(12) | -0,008(11) |
| O(23) | 0,080(7) | 0,127(9) | 0,153(10) | -0,002(8) | 0,006(7) | -0,042(7) |
| C(8) | 0,059(9) | 0,111(12) | 0,108(11) | -0,001(10) | 0,001(9) | -0,019(9) |
| O(32) | 0,190(15) | 0,074(8) | 0,225(15) | 0,020(9) | 0,044(12) | 0,032(8) |
| O(204) | 0,083(9) | 0,119(11) | 0,290(20) | 0,015(12) | -0,037(11) | -0,024(8) |
| O(206) | 0,112(10) | 0,119(9) | 0,108(8) | -0,011(7) | 0,017(7) | 0,030(8) |
| C(204) | 0,300(40) | 0,121(19) | 0,290(30) | 0,140(20) | 0,140(30) | 0,070(20) |
| C(1) | 0,062(10) | 0,124(13) | 0,089(11) | 0,006(10) | 0,009(8) | -0,042(9) |
| C(207) | 0,170(30) | 0,106(19) | 0,350(40) | -0,080(20) | 0,060(30) | -0,082(19) |
| C(9) | 0,063(9) | 0,085(10) | 0,103(11) | 0,008(9) | -0,015(8) | 0,020(8) |
| O(21) | 0,145(10) | 0,122(10) | 0,112(8) | 0,054(7) | -0,025(7) | -0,020(7) |
| C(206) | 0,055(12) | 0,230(30) | 0,180(20) | -0,010(20) | -0,015(13) | -0,043(16) |
| O(31) | 0,081(8) | 0,168(12) | 0,249(16) | 0,035(12) | 0,044(9) | -0,038(8) |
| C(12) | 0,128(15) | 0,077(11) | 0,117(12) | 0,005(10) | 0,029(11) | -0,041(11) |
| C(203) | 0,400(50) | 0,061(14) | 0,460(60) | 0,070(20) | 0,310(50) | 0,000(20) |
| C(7) | 0,074(10) | 0,086(10) | 0,108(12) | 0,003(9) | 0,013(9) | -0,025(9) |
| C(4) | 0,118(16) | 0,163(19) | 0,112(14) | -0,068(14) | 0,003(12) | 0,077(15) |
| C(211) | 0,074(14) | 0,190(20) | 0,170(20) | -0,002(18) | 0,012(14) | 0,000(14) |
| C(201) | 0,150(20) | 0,240(30) | 0,104(16) | 0,000(18) | 0,061(15) | -0,070(20) |
| C(205) | 0,119(17) | 0,190(20) | 0,104(13) | -0,027(17) | -0,021(12) | 0,052(19) |
| C(212) | 0,082(15) | 0,250(30) | 0,140(20) | -0,020(20) | 0,028(14) | -0,002(17) |
| O(205) | 0,146(12) | 0,083(9) | 0,254(18) | -0,018(9) | 0,064(12) | -0,029(9) |
| C(3) | 0,100(14) | 0,170(20) | 0,094(13) | -0,034(14) | 0,033(10) | 0,034(14) |
| C(6) | 0,139(16) | 0,061(9) | 0,102(12) | 0,010(9) | -0,017(11) | -0,018(10) |
| C(11) | 0,114(13) | 0,066(9) | 0,105(10) | 0,023(9) | 0,000(9) | -0,002(11) |
| C(202) | 0,220(30) | 0,110(16) | 0,101(14) | 0,030(12) | -0,018(17) | -0,091(18) |
| C(2) | 0,089(13) | 0,163(17) | 0,110(13) | 0,002(12) | 0,050(11) | -0,001(12) |
| O(33) | 0,230(19) | 0,169(14) | 0,217(17) | -0,066(13) | 0,103(15) | 0,014(13) |
| C(210) | 0,160(20) | 0,114(18) | 0,170(20) | -0,008(16) | 0,050(18) | 0,044(15) |
| C(209) | 0,210(30) | 0,091(14) | 0,117(15) | -0,023(12) | 0,019(17) | 0,049(18) |
| O(43) | 0,154(13) | 0,227(16) | 0,139(12) | 0,047(12) | 0,040(10) | 0,008(12) |
| O(42) | 0,240(20) | 0,147(12) | 0,165(14) | -0,011(10) | 0,080(14) | -0,008(13) |
| O(44) | 2,000(180) | 0,190(20) | 0,109(15) | -0,077(15) | 0,010(40) | -0,420(50) |
| O(46) | 0,400(30) | 1,310(100) | 0,430(50) | -0,450(80) | 0,130(40) | -0,000,526 |

8.9 [K(B18K6)(BF₄)]

Tabelle 8.9.1: [K(B18K6)(BF₄)]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| K(001) | 0,0160(1) | -0,0869(1) | 0,6391(1) | 0,080(1) |

| | | | | |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| O(3) | 0,1337(3) | -0,1632(2) | 0,4987(2) | 0,071(1) |
| O(1) | -0,2788(3) | -0,0396(2) | 0,5707(2) | 0,068(1) |
| O(5) | 0,1825(3) | -0,0362(2) | 0,8427(2) | 0,071(1) |
| O(2) | -0,1317(3) | -0,0760(1) | 0,4051(2) | 0,069(1) |
| O(6) | -0,0983(3) | -0,0094(2) | 0,7856(2) | 0,068(1) |
| O(4) | 0,3202(3) | -0,1195(1) | 0,7116(2) | 0,068(1) |
| C(1) | -0,0124(5) | 0,0395(2) | 0,8639(3) | 0,066(1) |
| C(8) | 0,2901(5) | -0,1655(2) | 0,5283(4) | 0,073(1) |
| C(9) | 0,3439(5) | -0,1838(2) | 0,6495(4) | 0,074(1) |
| C(11) | 0,3333(5) | -0,0600(2) | 0,8833(4) | 0,073(1) |
| C(4) | -0,3428(5) | -0,0890(2) | 0,4788(4) | 0,071(1) |
| C(12) | 0,1386(5) | 0,0254(2) | 0,8926(3) | 0,066(1) |
| C(2) | -0,2556(5) | 0,0020(3) | 0,7545(4) | 0,072(1) |
| C(6) | -0,0942(5) | -0,1456(2) | 0,3604(4) | 0,077(1) |
| C(5) | -0,2882(5) | -0,0655(2) | 0,3834(4) | 0,070(1) |
| C(13) | 0,2337(5) | 0,0733(3) | 0,9679(4) | 0,079(1) |
| F(3) | -0,0552(6) | -0,3418(2) | 0,6494(5) | 0,176(2) |
| C(3) | -0,3231(5) | -0,0556(3) | 0,6683(4) | 0,071(1) |
| C(15) | 0,0303(7) | 0,1454(3) | 0,9906(4) | 0,088(2) |
| C(7) | 0,0682(5) | -0,1506(3) | 0,3830(4) | 0,077(1) |
| C(10) | 0,3503(5) | -0,1324(2) | 0,8285(4) | 0,077(1) |
| F(4) | -0,1290(7) | -0,3003(3) | 0,7777(5) | 0,210(3) |
| C(16) | -0,0671(5) | 0,0995(2) | 0,09132(4) | 0,073(1) |
| C(14) | 0,1781(6) | 0,1323(3) | 0,10168(4) | 0,089(2) |
| F(1) | 0,0557(5) | -0,2432(3) | 0,7443(4) | 0,182(2) |
| F(2) | -0,1509(7) | -0,2313(3) | 0,6301(6) | 0,228(3) |
| B(1) | -0,0736(8) | -0,2784(3) | 0,7010(6) | 0,090(2) |

Tabelle 8.9.2: [K(B18K6)(BF₄)]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| K(001) | 0,059(1) | 101(1) | 0,075(1) | -0,014(1) | 0,013(1) | 0,008(1) |
| O(3) | 0,067(2) | 0,075(2) | 0,074(2) | 0,006(1) | 0,023(2) | 0,002(1) |
| O(1) | 0,066(2) | 0,067(2) | 0,069(2) | -0,003(1) | 0,018(1) | -0,007(1) |
| O(5) | 0,060(2) | 0,077(2) | 0,070(2) | -0,008(1) | 0,008(1) | 0,006(1) |
| O(2) | 0,071(2) | 0,057(2) | 0,077(2) | -0,009(1) | 0,016(1) | -0,002(1) |
| O(6) | 0,057(2) | 0,072(2) | 0,072(2) | -0,005(1) | 0,014(1) | 0,005(1) |
| O(4) | 0,071(2) | 0,055(2) | 0,077(2) | 0,002(1) | 0,017(1) | 0,006(1) |
| C(1) | 0,069(3) | 0,067(2) | 0,063(3) | 0,005(2) | 0,021(2) | 0,001(2) |
| C(8) | 0,068(3) | 0,064(2) | 0,092(3) | -0,002(2) | 0,030(2) | 0,002(2) |
| C(9) | 0,063(3) | 0,057(2) | 0,101(4) | 0,000(2) | 0,021(2) | 0,008(2) |
| C(11) | 0,060(2) | 0,079(3) | 0,071(3) | 0,003(2) | 0,006(2) | 0,008(2) |
| C(4) | 0,057(2) | 0,069(2) | 0,081(3) | -0,002(2) | 0,009(2) | -0,007(2) |
| C(12) | 0,073(3) | 0,063(2) | 0,061(3) | 0,007(2) | 0,017(2) | 0,001(2) |
| C(2) | 0,059(2) | 0,084(3) | 0,078(3) | 0,004(2) | 0,026(2) | 0,005(2) |
| C(6) | 0,085(3) | 0,063(2) | 0,076(3) | -0,009(2) | 0,012(2) | -0,005(2) |
| C(5) | 0,068(3) | 0,066(2) | 0,072(3) | 0,001(2) | 0,010(2) | 0,002(2) |
| C(13) | 0,077(3) | 0,073(3) | 0,078(3) | -0,002(2) | 0,006(2) | 0,006(2) |
| F(3) | 0,178(4) | 0,132(3) | 0,206(5) | -0,049(3) | 0,034(4) | -0,014(3) |
| C(3) | 0,054(2) | 0,080(3) | 0,081(3) | 0,006(2) | 0,019(2) | -0,007(2) |

| | | | | | | |
|--------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| C(15) | 0,113(4) | 0,063(3) | 0,086(4) | -0,008(2) | 0,022(3) | 0,005(3) |
| C(7) | 0,090(4) | 0,071(3) | 0,073(3) | -0,002(2) | 0,029(3) | 0,005(2) |
| C(10) | 0,067(3) | 0,073(3) | 0,083(3) | 0,011(2) | 0,011(2) | 0,012(2) |
| F(4) | 0,263(7) | 0,234(5) | 0,166(4) | -0,026(4) | 0,114(4) | -0,139(5) |
| C(16) | 0,081(3) | 0,065(2) | 0,076(3) | 0,006(2) | 0,027(2) | 0,005(2) |
| C(14) | 0,105(4) | 0,070(3) | 0,077(3) | -0,006(2) | 0,002(3) | -0,002(3) |
| F(1) | 0,144(4) | 0,198(4) | 0,198(5) | -0,040(3) | 0,042(3) | -0,091(3) |
| F(2) | 0,212(6) | 0,191(5) | 0,257(7) | 0,116(5) | 0,027(5) | 0,077(4) |
| B(1) | 0,098(4) | 0,066(3) | 0,108(5) | 0,002(3) | 0,031(4) | -0,019(3) |
| K(001) | 0,059(1) | 0,101(1) | 0,075(1) | -0,014(1) | 0,013(1) | 0,008(1) |

8.10 [K(B15K5)₂](BF₄)

Tabelle 8.10.1: [K(B15K5)₂](BF₄) : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|-------------|------------|-----------------|
| K(001) | 0,5000 | 0,0000 | 0,5000 | 0,050(1) |
| O(005) | 0,4808(2) | 0,1502(2) | 0,5985(4) | 0,066(1) |
| O(003) | 0,3562(3) | -0,0428(2) | 0,4214(6) | 0,084(2) |
| O(004) | 0,3864(2) | 0,0932(2) | 0,4009(5) | 0,070(1) |
| O(002) | 0,4036(4) | -0,1011(3) | 0,6619(5) | 0,097(2) |
| C(4) | 0,2884(4) | 0,0654(6) | 0,0744(7) | 0,083(2) |
| O(001) | 0,4720(3) | 0,0272(3) | 0,7831(5) | 0,091(2) |
| C(6) | 0,3495(3) | 0,0645(3) | 0,2903(7) | 0,053(2) |
| C(1) | 0,3324(3) | -0,0110(3) | 0,3041(7) | 0,059(2) |
| C(5) | 0,3277(4) | 0,1019(4) | 0,1764(8) | 0,071(2) |
| C(7) | 0,4015(4) | 0,1702(3) | 0,4089(8) | 0,069(2) |
| C(8) | 0,4184(4) | 0,1898(4) | 0,5502(8) | 0,078(2) |
| C(13) | 0,3323(6) | -0,1145(5) | 0,6151(10) | 0,101(3) |
| C(2) | 0,2951(4) | -0,0458(4) | 0,2007(8) | 0,077(2) |
| C(14) | 0,3261(4) | -0,1097(4) | 0,4689(8) | 0,080(2) |
| C(9) | 0,4895(6) | 0,1528(5) | 0,7397(8) | 0,098(3) |
| C(10) | 0,4494(6) | 0,1000(6) | 0,8174(8) | 0,108(3) |
| C(12) | 0,4122(9) | -0,0868(6) | 0,8014(9) | 0,162(6) |
| C(3) | 0,2728(4) | 0,00-85(6) | 0,0862(9) | 0,088(2) |
| C(11) | 0,4250(8) | -0,0240(8) | 0,8500(9) | 0,153(5) |
| F(22) | 0,2500 | 0,2500 | 0,6402(16) | 0,156(5) |
| F(3) | 0,1812(5) | 0,2352(10) | 0,8187(9) | 0,222(4) |
| B(22) | 0,2500 | 0,2500 | 0,8010(30) | 0,108(8) |
| B(1) | 0,2500 | -0,2500 | 0,0000 | 0,145(10) |
| F(1) | 0,3195(7) | -0,2316(10) | 0,0378(18) | 0,290(7) |
| F(2) | 0,2500 | -0,2500 | 0,1520(30) | 0,404(17) |

Tabelle 8.10.2: [K(B15K5)₂](BF₄): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| K(001) | 0,044(1) | 0,050(1) | 0,056(1) | 0,004(1) | 0,004(1) | 0,007(1) |
| O(005) | 0,068(3) | 0,065(3) | 0,063(3) | -0,005(2) | 0,006(2) | 0,009(2) |
| O(003) | 0,075(3) | 0,055(3) | 0,122(4) | 0,039(3) | -0,039(3) | -0,022(2) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| O(004) | 0,075(3) | 0,042(2) | 0,093(3) | 0,018(2) | -0,017(3) | -0,004(2) |
| O(002) | 0,123(5) | 0,098(4) | 0,069(4) | 0,011(3) | 0,021(3) | -0,024(4) |
| C(4) | 0,072(5) | 0,137(8) | 0,042(4) | 0,006(4) | 0,004(4) | 0,010(5) |
| O(001) | 0,123(4) | 0,078(4) | 0,071(3) | 0,005(3) | 0,012(3) | -0,011(3) |
| C(6) | 0,039(3) | 0,053(4) | 0,066(4) | 0,014(3) | 0,000(3) | 0,004(3) |
| C(1) | 0,040(3) | 0,056(4) | 0,080(5) | 0,009(3) | 0,001(3) | -0,001(3) |
| C(5) | 0,057(4) | 0,079(5) | 0,077(5) | 0,027(4) | 0,021(4) | 0,015(4) |
| C(7) | 0,072(5) | 0,043(4) | 0,091(6) | 0,009(4) | -0,003(4) | 0,003(3) |
| C(8) | 0,080(5) | 0,059(4) | 0,094(5) | -0,011(4) | 0,008(4) | 0,009(4) |
| C(13) | 0,104(7) | 0,068(5) | 0,130(8) | 0,016(5) | 0,036(6) | -0,010(5) |
| C(2) | 0,053(4) | 0,078(5) | 0,101(6) | -0,010(5) | -0,003(4) | -0,001(4) |
| C(14) | 0,072(5) | 0,065(4) | 0,104(7) | 0,025(4) | -0,005(4) | -0,020(4) |
| C(9) | 0,137(8) | 0,084(6) | 0,075(6) | -0,017(5) | 0,007(5) | -0,020(6) |
| C(10) | 0,139(8) | 0,119(8) | 0,067(5) | -0,013(5) | 0,017(5) | 0,018(7) |
| C(12) | 0,319(18) | 0,113(8) | 0,053(5) | 0,007(5) | 0,037(8) | -0,093(10) |
| C(3) | 0,074(5) | 0,112(7) | 0,077(6) | -0,007(5) | 0,008(4) | -0,005(5) |
| C(11) | 243(15) | 0,154(11) | 0,063(6) | 0,002(6) | 0,025(7) | -0,073(11) |
| F(22) | 0,156(8) | 0,156(8) | 0,156(12) | 0,0000 | 0,0000 | 0,000 |
| F(3) | 0,141(7) | 0,327(11) | 0,0197(7) | 0,021(10) | 0,042(5) | -0,026(10) |
| B(22) | 0,065(8) | 0,065(8) | 0,190(30) | 0,0000 | 0,0000 | 0,000 |
| B(1) | 0,131(17) | 0,131(17) | 0,170(40) | 0,0000 | 0,0000 | 0,000 |
| F(1) | 0,170(10) | 0,341(17) | 0,360(20) | -0,091(15) | -0,032(10) | 0,010(11) |
| F(2) | 0,460(50) | 0,470(40) | 0,280(30) | 0,0000 | 0,0000 | 0,120(40) |
| K(001) | 0,044(1) | 0,050(1) | 0,056(1) | 0,004(1) | 0,004(1) | 0,007(1) |
| O(005) | 0,068(3) | 0,065(3) | 0,063(3) | -0,005(2) | 0,006(2) | 0,009(2) |
| O(003) | 0,075(3) | 0,055(3) | 0,122(4) | 0,039(3) | -0,039(3) | -0,022(2) |

8.11 [(H₃O)(18K6)Triflat]

Tabelle 8.11.1: [(H₃O)(18K6)Triflat]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|-----------|------------|------------|-----------------|
| S(1) | 0,2426(1) | 0,4096(2) | -0,0816(1) | 0,074(1) |
| O(6) | 0,4208(3) | 0,3339(4) | 0,1846(2) | 0,069(1) |
| O(4) | 0,3092(3) | -0,1659(4) | 0,0869(2) | 0,076(1) |
| O(1) | 0,2122(3) | 0,4403(4) | 0,1829(2) | 0,068(1) |
| O(7) | 0,3374(4) | 0,3800(7) | -0,0461(3) | 0,128(2) |
| O(5) | 0,4663(3) | 0,0663(4) | 0,1023(2) | 0,074(1) |
| O(3) | 0,0994(3) | -0,0556(5) | 0,0806(2) | 0,085(1) |
| O(2) | 0,0531(3) | 0,2180(5) | 0,1575(2) | 0,079(1) |
| F(2) | 0,1581(4) | 0,3040(6) | -0,1980(2) | 0,152(2) |
| O(8) | 0,2374(4) | 0,5671(5) | -0,1096(3) | 0,113(2) |
| C(11) | 0,3916(5) | 0,4943(7) | 0,1892(3) | 0,080(2) |
| O(9) | 0,1511(4) | 0,3663(7) | -0,0471(3) | 0,136(2) |
| F(3) | 0,3268(4) | 0,3187(7) | -0,1981(2) | 0,148(2) |
| O(999) | 0,2571(4) | 0,1826(5) | 0,0877(3) | 0,076(1) |
| C(10) | 0,5155(4) | 0,3127(8) | 0,1481(3) | 0,085(2) |
| C(8) | 0,4859(5) | -0,0996(7) | 0,0947(3) | 0,090(2) |
| F(1) | 0,2485(4) | 0,1423(6) | -0,1443(3) | 0,168(2) |

| | | | | |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| C(6) | 0,2246(7) | -0,2419(7) | 0,0478(4) | 0,110(3) |
| C(5) | 0,1254(6) | -0,2138(9) | 0,0852(4) | 0,107(2) |
| C(7) | 0,4018(7) | -0,1718(8) | 0,0507(3) | 0,101(2) |
| C(12) | 0,2947(5) | 0,5065(6) | 0,2262(3) | 0,082(2) |
| C(9) | 0,5419(4) | 0,1444(9) | 0,1455(3) | 0,088(2) |
| C(1) | 0,1162(5) | 0,4488(7) | 0,2154(3) | 0,085(2) |
| C(3) | -0,0172(5) | 0,1466(10) | 0,1096(4) | 0,106(2) |
| C(2) | 0,0358(5) | 0,3837(7) | 0,1660(4) | 0,089(2) |
| C(4) | -0,0005(5) | -0,0238(9) | 0,1089(4) | 0,107(2) |
| C(13) | 0,2448(6) | 0,3014(10) | -0,1621(4) | 0,105(2) |

Tabelle 8.11.2: [(H₃O)(18K6)Triflat]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰ m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| S(1) | 0,071(1) | 0,079(1) | 0,072(1) | 0,002(1) | -0,004(1) | 0,001(1) |
| O(6) | 0,072(2) | 0,065(2) | 0,068(2) | -0,004(2) | 0,005(2) | -0,012(2) |
| O(4) | 0,107(3) | 0,062(2) | 0,059(2) | -0,010(2) | 0,000(2) | 0,010(2) |
| O(1) | 0,074(2) | 0,064(2) | 0,066(2) | -0,006(2) | 0,009(2) | 0,004(2) |
| O(7) | 0,110(3) | 0,148(4) | 0,123(4) | -0,021(3) | -0,051(3) | 0,038(3) |
| O(5) | 0,071(2) | 0,079(3) | 0,072(2) | 0,003(2) | 0,007(2) | 0,014(2) |
| O(3) | 0,091(3) | 0,066(3) | 0,097(3) | 0,012(2) | -0,023(2) | -0,022(2) |
| O(2) | 0,063(2) | 0,082(3) | 0,090(3) | 0,012(2) | -0,012(2) | -0,001(2) |
| F(2) | 0,138(4) | 0,198(5) | 0,114(3) | -0,034(3) | -0,064(3) | 0,023(3) |
| O(8) | 0,134(4) | 0,077(3) | 0,129(4) | 0,018(3) | 0,002(3) | 0,012(3) |
| C(11) | 0,089(4) | 0,059(4) | 0,091(4) | -0,006(3) | -0,009(3) | -0,013(3) |
| O(9) | 0,126(4) | 0,158(5) | 0,126(4) | -0,010(3) | 0,042(3) | -0,044(4) |
| F(3) | 0,135(4) | 0,201(5) | 0,112(3) | -0,043(3) | 0,052(3) | -0,015(3) |
| O(999) | 0,079(3) | 0,080(3) | 0,070(3) | -0,003(2) | 0,002(2) | 0,004(2) |
| C(10) | 0,070(4) | 0,106(5) | 0,079(4) | 0,004(4) | 0,011(3) | -0,021(4) |
| C(8) | 0,098(5) | 0,083(4) | 0,091(4) | 0,020(4) | 0,044(4) | 0,039(4) |
| F(1) | 0,147(4) | 0,108(4) | 0,246(6) | -0,052(4) | -0,011(4) | 0,005(3) |
| C(6) | 0,194(8) | 0,053(4) | 0,079(4) | -0,017(3) | -0,055(5) | 0,007(5) |
| C(5) | 0,134(6) | 0,085(5) | 0,099(5) | 0,001(4) | -0,037(5) | -0,037(5) |
| C(7) | 0,163(7) | 0,069(4) | 0,073(4) | -0,001(3) | 0,025(5) | 0,023(4) |
| C(12) | 0,118(5) | 0,056(3) | 0,070(4) | -0,011(3) | -0,014(4) | 0,004(3) |
| C(9) | 0,058(3) | 0,127(6) | 0,079(4) | 0,011(4) | 0,005(3) | 0,000(4) |
| C(1) | 0,094(4) | 0,072(4) | 0,091(4) | 0,005(3) | 0,035(4) | 0,019(3) |
| C(3) | 0,077(4) | 0,129(7) | 0,111(5) | 0,008(5) | -0,012(4) | -0,006(4) |
| C(2) | 0,068(4) | 0,082(5) | 0,118(5) | 0,024(4) | 0,016(4) | 0,023(3) |
| C(4) | 0,080(5) | 0,129(7) | 0,111(5) | -0,001(5) | -0,020(4) | -0,052(4) |
| C(13) | 0,095(5) | 0,109(6) | 0,109(5) | -0,023(5) | -0,024(5) | 0,004(5) |

8.12 [Ag₂(18K6)₃](PF₆)₂ und [Ag₂(18K6)₃](BF₄)₂

Tabelle 8.12.1: [Ag₂(18K6)₃](PF₆)₂: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰ m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Ag(1) | 0,5021(1) | 0,0648(1) | 0,2210(1) | 0,065(1) |

| | | | | |
|--------|-------------|------------|-----------|----------|
| P(1) | -0,0186(3) | 0,3055(1) | 0,3594(2) | 0,079(1) |
| O(14) | 0,6325(6) | -0,1311(3) | 0,5257(3) | 0,066(2) |
| O(1) | 0,5077(6) | -0,0518(3) | 0,2969(3) | 0,071(2) |
| O(12) | 0,6215(6) | 0,1047(3) | 0,3755(3) | 0,065(2) |
| O(13) | 0,7833(6) | -0,0144(3) | 0,4527(3) | 0,068(2) |
| O(5) | 0,2653(7) | 0,1205(3) | 0,1447(4) | 0,083(2) |
| O(2) | 0,5859(7) | -0,0379(3) | 0,1220(4) | 0,087(2) |
| O(4) | 0,5220(8) | 0,1937(3) | 0,1693(4) | 0,087(2) |
| O(6) | 0,2497(6) | 0,0248(3) | 0,2792(4) | 0,077(2) |
| F(2) | 0,1458(7) | 0,3002(4) | 0,3907(6) | 0,165(3) |
| F(1) | -0,0096(9) | 0,2351(3) | 0,3088(5) | 0,155(3) |
| F(5) | 0,0185(8) | 0,3523(4) | 0,2798(4) | 0,157(3) |
| O(3) | 0,7194(8) | 0,0908(4) | 0,1249(5) | 0,106(2) |
| C(101) | 0,4085(10) | 0,1703(4) | 0,3983(5) | 0,066(2) |
| F(3) | 0,0-526(8) | 0,2615(3) | 0,4458(4) | 0,139(2) |
| C(102) | 0,5680(11) | 0,1717(4) | 0,4006(5) | 0,075(3) |
| F(6) | -0,1825(7) | 0,3112(4) | 0,3340(6) | 0,182(3) |
| C(1) | 0,4043(10) | -0,0517(5) | 0,3658(5) | 0,073(3) |
| C(104) | 0,8223(10) | 0,0269(5) | 0,3782(5) | 0,071(2) |
| C(105) | 0,8205(9) | -0,0851(4) | 0,4423(5) | 0,074(3) |
| C(106) | 0,7860(10) | -0,1258(4) | 0,5238(5) | 0,072(2) |
| F(4) | -0,0276(11) | 0,3738(3) | 0,4162(6) | 0,185(4) |
| C(103) | 0,7758(10) | 0,0996(5) | 0,3911(6) | 0,073(3) |
| C(2) | 0,2550(10) | -0,0394(5) | 0,3272(6) | 0,077(3) |
| C(6) | 0,4127(14) | 0,2123(6) | 0,1015(7) | 0,108(4) |
| C(4) | 0,1302(11) | 0,0999(6) | 0,1757(7) | 0,094(3) |
| C(3) | 0,1421(11) | 0,0267(6) | 0,2068(6) | 0,094(3) |
| C(11) | 0,6004(13) | -0,1019(5) | 0,1705(7) | 0,105(4) |
| C(12) | 0,4891(12) | -0,1076(5) | 0,2339(7) | 0,096(3) |
| C(10) | 0,7153(15) | -0,0243(7) | 0,0797(8) | 0,129(5) |
| C(5) | 0,2720(13) | 0,1944(6) | 0,1322(7) | 0,107(4) |
| C(9) | 0,7298(15) | 0,0416(8) | 0,0529(9) | 0,149(6) |
| C(7) | 0,6664(16) | 0,2068(7) | 0,1450(9) | 0,130(5) |
| C(8) | 0,7218(15) | 0,1589(9) | 0,874(10) | 0,148(5) |

Tabelle 8.12.2: $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{PF}_6)_2$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Ag(1) | 0,072(1) | 0,066(1) | 0,057(1) | 0,002(1) | 0,008(1) | 0,002(1) |
| P(1) | 0,074(2) | 0,069(2) | 0,094(2) | 0,006(1) | 0,005(2) | 0,005(1) |
| O(14) | 0,081(5) | 0,066(4) | 0,051(3) | 0,005(3) | 0,006(3) | 0,001(3) |
| O(1) | 0,073(4) | 0,077(4) | 0,063(3) | -0,009(3) | 0,006(3) | -0,007(3) |
| O(12) | 0,063(4) | 0,070(4) | 0,061(3) | -0,004(3) | 0,006(3) | -0,006(3) |
| O(13) | 0,082(4) | 0,068(4) | 0,055(3) | 0,003(3) | 0,010(3) | 0,004(3) |
| O(5) | 0,080(5) | 0,091(5) | 0,079(4) | 0,022(3) | 0,012(3) | 0,008(4) |
| O(2) | 0,109(6) | 0,090(5) | 0,063(4) | 0,001(3) | 0,022(4) | -0,003(4) |
| O(4) | 0,100(5) | 0,090(5) | 0,070(4) | 0,011(3) | 0,001(4) | 0,004(4) |
| O(6) | 0,088(5) | 0,066(4) | 0,074(4) | 0,008(3) | -0,012(3) | 0,000(3) |
| F(2) | 0,094(5) | 0,124(6) | 0,267(9) | 0,066(5) | -0,040(5) | -0,011(4) |
| F(1) | 0,193(7) | 0,111(5) | 0,166(6) | -0,059(4) | 0,043(5) | -0,004(5) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| F(5) | 0,166(7) | 0,181(6) | 0,126(5) | 0,086(5) | 0,022(5) | 0,003(6) |
| O(3) | 0,117(6) | 0,100(6) | 0,107(5) | -0,003(4) | 0,043(4) | -0,005(5) |
| C(101) | 0,088(7) | 0,057(5) | 0,054(5) | 0,006(4) | 0,011(5) | 0,016(5) |
| F(3) | 0,173(7) | 0,120(5) | 0,131(5) | 0,037(4) | 0,043(5) | 0,013(5) |
| C(102) | 0,106(8) | 0,056(6) | 0,064(5) | 0,001(4) | 0,019(5) | 0,002(5) |
| F(6) | 0,073(5) | 0,180(7) | 0,286(10) | 0,069(7) | -0,028(5) | 0,009(5) |
| C(1) | 0,088(7) | 0,082(7) | 0,050(4) | 0,010(5) | 0,009(5) | -0,004(6) |
| C(104) | 0,071(6) | 0,080(7) | 0,062(5) | 0,013(5) | 0,010(5) | -0,002(5) |
| C(105) | 0,068(6) | 0,086(7) | 0,070(5) | 0,003(4) | 0,020(5) | 0,013(5) |
| C(106) | 0,075(7) | 0,075(6) | 0,068(5) | 0,002(4) | 0,005(5) | 0,015(5) |
| F(4) | 0,265(10) | 0,095(5) | 0,206(8) | -0,047(5) | 0,084(7) | -0,020(6) |
| C(103) | 0,064(7) | 0,088(7) | 0,069(6) | 0,017(5) | 0,017(5) | -0,014(5) |
| C(2) | 0,084(7) | 0,083(7) | 0,066(5) | -0,006(5) | 0,010(5) | -0,015(5) |
| C(6) | 0,128(11) | 0,114(9) | 0,080(7) | 0,031(6) | -0,001(7) | -0,001(8) |
| C(4) | 0,075(8) | 0,125(9) | 0,079(6) | 0,018(6) | -0,002(6) | 0,001(7) |
| C(3) | 0,069(7) | 0,133(9) | 0,078(6) | 0,014(6) | -0,014(6) | -0,021(7) |
| C(11) | 0,135(10) | 0,093(8) | 0,090(7) | -0,021(6) | 0,028(7) | 0,015(7) |
| C(12) | 0,123(9) | 0,062(6) | 0,105(7) | -0,017(6) | 0,024(7) | -0,005(6) |
| C(10) | 0,166(13) | 0,107(10) | 0,128(10) | -0,015(8) | 0,092(9) | 0,002(9) |
| C(5) | 0,121(10) | 0,109(10) | 0,088(7) | 0,021(6) | -0,011(7) | 0,026(8) |
| C(9) | 0,147(12) | 0,183(16) | 0,131(10) | -0,037(11) | 0,084(9) | -0,039(11) |
| C(7) | 0,147(13) | 0,124(11) | 0,124(10) | 0,013(8) | 0,035(9) | -0,034(10) |
| C(8) | 0,117(11) | 0,167(16) | 0,168(14) | 0,022(12) | 0,053(10) | -0,009(11) |

Tabelle 8.12.3: $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U_{eq} |
|-------|------------|------------|-----------|-----------------|
| Ag(1) | 0,131(1) | 0,0662(1) | 0,7161(1) | 0,035(1) |
| O(5) | 0,257(4) | -0,0530(2) | 0,7951(3) | 0,033(1) |
| O(13) | 0,1439(4) | -0,1330(2) | 1,0301(3) | 0,031(1) |
| O(2) | 0,0296(5) | 0,2017(2) | 0,6722(3) | 0,036(1) |
| O(3) | -0,2313(5) | 0,1213(2) | 0,6462(3) | 0,037(1) |
| O(11) | 0,1215(5) | 0,1103(2) | 0,8697(3) | 0,032(1) |
| O(6) | 0,1118(5) | -0,0379(2) | 0,6182(3) | 0,042(1) |
| O(12) | 0,2912(5) | -0,0114(2) | 0,9511(3) | 0,035(1) |
| O(1) | 0,2327(6) | 0,0995(2) | 0,6105(3) | 0,047(1) |
| O(4) | -0,2480(5) | 0,0214(2) | 0,7819(3) | 0,040(1) |
| F(4) | 0,3224(5) | 0,3108(3) | 0,8521(3) | 0,077(1) |
| C(22) | 0,0622(7) | 0,1787(3) | 0,8945(4) | 0,033(1) |
| C(21) | -0,1034(7) | 0,1733(3) | 0,8925(4) | 0,033(1) |
| F(2) | 0,5519(7) | 0,3234(4) | 0,9269(4) | 0,0107(2) |
| C(1) | -0,0758(7) | -0,0535(3) | 0,8678(4) | 0,034(1) |
| F(1) | 0,5132(7) | 0,2419(3) | 0,8146(4) | 0,100(2) |
| C(7) | 0,1787(8) | 0,2195(3) | 0,6514(5) | 0,042(2) |
| F(3) | 0,5135(6) | 0,3570(3) | 0,7785(4) | 0,091(2) |
| C(4) | -0,3722(8) | 0,0974(4) | 0,6741(5) | 0,042(2) |
| C(25) | 0,3358(7) | -0,0848(3) | 0,9420(4) | 0,036(2) |
| C(26) | 0,3010(7) | -0,1252(3) | 1,0266(4) | 0,034(1) |
| C(3) | -0,3568(7) | 0,0212(3) | 0,7070(4) | 0,037(2) |
| C(12) | 0,0061(9) | -0,1113(3) | 0,7300(4) | 0,041(2) |

| | | | | |
|--------|------------|------------|-----------|----------|
| C(24) | 0,3321(8) | 0,0314(4) | 0,8762(4) | 0,039(2) |
| C(11) | 0,1267(8) | -0,1048(3) | 0,6649(4) | 0,041(2) |
| C(23) | 0,2820(7) | 0,1069(3) | 0,8874(5) | 0,038(2) |
| C(5) | -0,2294(7) | 0,1976(3) | 0,6287(5) | 0,040(2) |
| C(2) | -0,2352(7) | -0,0453(3) | 0,8315(4) | 0,034(1) |
| C(8) | 0,2381(9) | 0,1714(4) | 0,5794(5) | 0,048(2) |
| C(10) | 0,2430(10) | -0,0219(4) | 0,5695(5) | 0,061(2) |
| C(9) | 0,2375(9) | 0,0507(4) | 0,5341(5) | 0,054(2) |
| B(033) | 0,4751(10) | 0,3089(4) | 0,8454(6) | 0,046(2) |

Tabelle 8.12.4: $[\text{Ag}_2(18\text{K6})_3](\text{BF}_4)_2$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Ag(1) | 0,042(1) | 0,029(1) | 0,033(1) | -0,001(1) | 0,003(1) | 0,003(1) |
| O(5) | 0,034(2) | 0,032(2) | 0,032(2) | -0,005(2) | 0,002(2) | -0,003(2) |
| O(13) | 0,033(2) | 0,032(2) | 0,028(2) | 0,004(2) | 0,001(2) | -0,003(2) |
| O(2) | 0,040(3) | 0,038(2) | 0,029(2) | 0,005(2) | 0,004(2) | 0,004(2) |
| O(3) | 0,036(3) | 0,036(2) | 0,040(2) | 0,003(2) | 0,004(2) | 0,006(2) |
| O(11) | 0,035(2) | 0,030(2) | 0,029(2) | -0,002(2) | -0,004(2) | -0,003(2) |
| O(6) | 0,059(3) | 0,032(2) | 0,038(2) | -0,002(2) | 0,014(2) | 0,004(2) |
| O(12) | 0,042(3) | 0,034(2) | 0,031(2) | 0,003(2) | 0,009(2) | -0,003(2) |
| O(1) | 0,060(3) | 0,038(2) | 0,044(3) | -0,011(2) | 0,018(2) | 0,002(2) |
| O(4) | 0,042(3) | 0,036(2) | 0,038(2) | 0,001(2) | -0,013(2) | -0,005(2) |
| F(4) | 0,049(3) | 0,098(4) | 0,082(3) | 0,000(3) | 0,010(3) | 0,001(3) |
| C(22) | 0,047(4) | 0,026(3) | 0,027(3) | -0,003(2) | 0,007(3) | -0,010(3) |
| C(21) | 0,047(4) | 0,023(3) | 0,028(3) | 0,000(2) | 0,003(3) | 0,000(3) |
| F(2) | 0,090(4) | 0,157(6) | 0,070(4) | -0,008(4) | -0,015(3) | -0,036(4) |
| C(1) | 0,046(4) | 0,029(3) | 0,027(3) | 0,006(2) | 0,003(3) | -0,001(3) |
| F(1) | 0,106(5) | 0,063(3) | 0,134(5) | 0,000(3) | 0,025(4) | 0,024(3) |
| C(7) | 0,046(4) | 0,037(4) | 0,042(4) | 0,014(3) | 0,006(3) | 0,001(3) |
| F(3) | 0,073(4) | 0,088(4) | 0,112(4) | 0,041(3) | -0,001(3) | -0,012(3) |
| C(4) | 0,032(4) | 0,052(4) | 0,041(4) | 0,003(3) | -0,001(3) | 0,000(3) |
| C(25) | 0,032(3) | 0,039(4) | 0,039(3) | 0,002(3) | 0,007(3) | 0,006(3) |
| C(26) | 0,031(3) | 0,032(3) | 0,037(4) | -0,002(3) | -0,003(3) | 0,002(3) |
| C(3) | 0,033(4) | 0,046(4) | 0,032(3) | -0,007(3) | 0,003(3) | -0,007(3) |
| C(12) | 0,056(4) | 0,028(3) | 0,040(4) | -0,005(3) | 0,003(3) | -0,004(3) |
| C(24) | 0,033(4) | 0,050(4) | 0,034(4) | 0,005(3) | 0,007(3) | -0,006(3) |
| C(11) | 0,054(4) | 0,030(3) | 0,041(4) | -0,006(3) | 0,006(3) | 0,005(3) |
| C(23) | 0,037(4) | 0,039(3) | 0,038(4) | 0,005(3) | -0,001(3) | -0,010(3) |
| C(5) | 0,042(4) | 0,038(3) | 0,041(4) | 0,008(3) | 0,003(3) | 0,013(3) |
| C(2) | 0,038(4) | 0,031(3) | 0,033(3) | 0,002(2) | 0,006(3) | -0,007(2) |
| C(8) | 0,049(4) | 0,056(4) | 0,038(4) | 0,010(3) | 0,003(3) | 0,002(3) |
| C(6) | 0,056(4) | 0,035(3) | 0,031(3) | 0,009(3) | 0,000(3) | 0,007(3) |
| C(10) | 0,087(6) | 0,048(4) | 0,052(5) | -0,009(4) | 0,030(4) | 0,008(4) |
| C(9) | 0,058(5) | 0,060(5) | 0,043(4) | -0,016(3) | 0,012(4) | -0,004(4) |
| B(033) | 0,047(5) | 0,033(4) | 0,058(5) | 0,007(4) | -0,001(4) | 0,004(4) |

8.13 [Ag(15K5)Triflat]

Tabelle 8.13.1: [Ag(15K5)Triflat]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U_{eq} |
|--------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Ag(01) | 0,2205(2) | 0,2500 | 0,3667(2) | 0,0 61(1) |
| S(002) | 0, 1341(6) | 0,2500 | -0,3213(5) | 0,060(1) |
| O(003) | -0,0853(13) | 0,2500 | 0,1837(12) | 0,0 63(3) |
| O(004) | 0,1608(11) | 0,0797(7) | 0,1988(9) | 0,0 70(3) |
| F(1) | 0,4752(14) | 0,2500 | -0,2269(17) | 0,122(5) |
| C(1) | -0,0221(18) | 0,0592(10) | 0,1862(15) | 0,0 72(4) |
| O(1) | 0,4890(10) | 0,1334(7) | 0,3994(10) | 0,0 71(3) |
| F(2) | 0,3564(12) | 0,3383(9) | -0,0889(10) | 0,134(4) |
| C(010) | 0,3430(30) | 0,2500 | -0,1720(20) | 0,0 73(6) |
| O(100) | 0,1462(12) | 0,1515(8) | -0,4028(11) | 0,0 89(3) |
| C(2) | -0,1229(14) | 0,1508(9) | 0,0942(13) | 0,0 62(4) |
| C(5) | 0,6304(19) | 0,2006(11) | 0,3970(30) | 0,169(11) |
| C(3) | 0,2760(20) | -0,0021(10) | 0,2836(15) | 0,0 76(4) |
| C(4) | 0,4610(20) | 0,0424(13) | 0,2988(17) | 0,0 81(4) |
| O(101) | 0,00 32(16) | 0,2500 | -0,2445(12) | 0,0 78(4) |

Tabelle 8.13.2: [Ag(15K5)Triflat]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Ag(01) | 0,009(1) | 0,075(1) | 0,053(1) | 0,000 | 0,004(1) | 0,000 |
| S(002) | 0,055(3) | 0,075(4) | 0,045(3) | 0,000 | 0,008(2) | 0,000 |
| O(003) | 0,035(6) | 0,090(9) | 0,052(7) | 0,000 | -0,007(5) | 0,000 |
| O(004) | 0,061(5) | 0,079(7) | 0,061(5) | 0,014(5) | 0,006(4) | 0,0008(5) |
| F(1) | 0,041(7) | 0,169(13) | 0,146(12) | 0,000 | 0,012(8) | 0,000 |
| C(1) | 0,084(10) | 0,061(9) | 0,071(9) | -0,008(7) | 0,019(8) | -0,0003(8) |
| O(1) | 0,050(5) | 0,069(6) | 0,090(7) | 0,015(6) | 0,015(5) | 0,011(5) |
| F(2) | 0,090(7) | 0,182(9) | 0,106(7) | -0,080(7) | -0,011(5) | -6(6) |
| C(010) | 0,060(14) | 0,089(17) | 0,061(13) | 0,000 | 0,000(11) | 0,000 |
| O(100) | 0,073(6) | 0,100(8) | 0,085(7) | -0,028(6) | 0,010(5) | 0,000(5) |
| C(2) | 0,040(7) | 0,068(9) | 0,065(8) | -0,026(7) | -0,007(6) | -0,017(6) |
| C(5) | 0,059(10) | 0,066(12) | 0,400(30) | 0,081(14) | 0,090(16) | 0,014(7) |
| C(3) | 0,115(12) | 0,039(8) | 0,064(9) | -0,005(6) | 0,009(9) | 0,021(8) |
| C(4) | 0,090(11) | 0,091(11) | 0,068(9) | 0,006(9) | 0,029(8) | 0,041(9) |
| O(101) | 0,067(8) | 0,121(11) | 0,042(7) | 0,000 | 0,008(6) | 0,000 |

8.14 [Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)]

Tabelle 8.14.1: [Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U_{eq} |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| La(01) | 0,4478(1) | 1,0040(1) | 0,7025(2) | 0,033(1) |
| Ag(1) | 0,7828(1) | 0,9886(1) | 0,7715(2) | 0,051(1) |
| Ag(2) | 1,1022(1) | 0,9750(1) | 1,1038(2) | 0,049(1) |

| | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|----------|
| O(105) | 0,9181(3) | 1,0617(4) | 0,8193(6) | 0,101(2) |
| O(006) | 0,4276(3) | 1,1581(4) | 0,6180(4) | 0,083(2) |
| O(12) | 0,3138(3) | 0,9229(3) | 0,6481(3) | 0,054(1) |
| O(102) | 0,7411(3) | 0,8498(3) | 0,6725(4) | 0,059(1) |
| O(3) | 1,2062(3) | 0,9910(3) | 1,2647(4) | 0,065(1) |
| C(14) | 0,8340(4) | 1,0511(5) | 0,9625(5) | 0,055(1) |
| O(2) | 1,1167(3) | 1,1389(3) | 1,1560(4) | 0,064(1) |
| O(32) | 0,5839(3) | 1,0842(3) | 0,7501(3) | 0,052(1) |
| O(11) | 0,3674(3) | 0,8850(3) | 0,5683(3) | 0,053(1) |
| O(23) | 0,4743(3) | 0,8386(3) | 0,7663(3) | 0,060(1) |
| O(13) | 0,2524(3) | 0,8324(3) | 0,5292(4) | 0,071(1) |
| O(016) | 0,3224(4) | 1,2067(4) | 0,4928(4) | 0,088(2) |
| C(11) | 0,8458(4) | 0,8630(5) | 0,9718(5) | 0,059(2) |
| C(110) | 0,9848(4) | 1,0105(4) | 0,8636(6) | 0,053(2) |
| O(4) | 1,1376(3) | 0,8241(3) | 1,1854(4) | 0,057(1) |
| O(52) | 0,4489 | 0,9966 | 0,8634 | 0,058(1) |
| C(12) | 0,7733(3) | 0,9041(6) | 0,9119(5) | 0,065(2) |
| O(023) | 0,6460(3) | 1,1830(3) | 0,8606(4) | 0,068(1) |
| O(31) | 0,5328(3) | 1,1331(3) | 0,8275(4) | 0,053(1) |
| N(1) | 0,3096(3) | 0,8791(3) | 0,5811(4) | 0,046(1) |
| O(911) | 0,5040(3) | 0,9599(4) | 0,6004(3) | 0,062(1) |
| O(027) | 0,3267(3) | 1,0769(4) | 0,5513(4) | 0,084(2) |
| N(2) | 0,5447(3) | 0,8483(3) | 0,8309(4) | 0,045(1) |
| O(5) | 0,9854(3) | 0,8843(3) | 1,0904(4) | 0,056(1) |
| C(5) | 1,2129(6) | 1,0760(7) | 1,3080(7) | 0,094(3) |
| C(2) | 0,9780(4) | 1,1468(4) | 1,0836(6) | 0,070(2) |
| N(5) | 0,4080 | 1,0632 | 0,8539 | 0,054(1) |
| O(1) | 0,9756(3) | 1,0514(3) | 1,0839(4) | 0,064(1) |
| C(112) | 1,1231(5) | 0,9827(6) | 0,9732(6) | 0,065(2) |
| C(1) | 0,9060(4) | 1,0085(4) | 1,0235(5) | 0,048(1) |
| N(3) | 0,5888(3) | 1,1350(3) | 0,8145(3) | 0,044(1) |
| O(103) | 0,6516(3) | 1,0104(3) | 0,6161(4) | 0,054(1) |
| C(102) | 0,8767(4) | 0,8061(4) | 0,7536(5) | 0,060(2) |
| C(101) | 0,9727(3) | 0,9203(4) | 0,8455(4) | 0,044(1) |
| O(21) | 0,5765(3) | 0,9223(3) | 0,8350(4) | 0,059(1) |
| C(10) | 0,9110(3) | 0,9152(4) | 1,0272(4) | 0,044(1) |
| N(4) | 0,3584(4) | 1,1487(3) | 0,5511(4) | 0,056(1) |
| O(101) | 0,8965(3) | 0,8976(3) | 0,7777(4) | 0,060(1) |
| C(105) | 0,6544(4) | 0,9539(5) | 0,5481(5) | 0,062(2) |
| O(22) | 0,5820(3) | 0,7882(3) | 0,8878(3) | 0,075(1) |
| C(111) | 1,0591(4) | 1,0424(5) | 0,9266(5) | 0,061(2) |
| C(114) | 1,0351(4) | 0,8621(4) | 0,8924(5) | 0,056(1) |
| C(3) | 1,0569(4) | 1,1735(5) | 1,1675(7) | 0,079(2) |
| C(104) | 0,6661(4) | 0,8607(5) | 0,5851(5) | 0,066(2) |
| C(7) | 1,2100(4) | 0,8341(5) | 1,2734(6) | 0,071(2) |
| C(8) | 1,0776(4) | 0,7805(4) | 1,1939(5) | 0,061(2) |
| C(4) | 1,1947(5) | 1,1485(5) | 1,2357(6) | 0,075(2) |
| O(104) | 0,7738(3) | 1,1386(3) | 0,7018(4) | 0,081(2) |
| O(53) | 0,4106 | 1,1051 | 0,9150 | 0,077(1) |
| C(113) | 1,1108(4) | 0,8947(5) | 0,9567(5) | 0,060(2) |
| C(107) | 0,7090(5) | 1,1487(5) | 0,6053(6) | 0,079(2) |
| O(51) | 0,3720 | 1,0929 | 0,7584 | 0,053(1) |

| | | | | |
|--------|-----------|-----------|------------|----------|
| C(103) | 0,7985(4) | 0,8059(5) | 0,6619(5) | 0,062(2) |
| C(9) | 1,0004(4) | 0,7901(4) | 1,1043(5) | 0,057(1) |
| C(109) | 0,9134(5) | 1,1444(7) | 0,7898(10) | 0,139(5) |
| C(6) | 1,2135(4) | 0,9176(6) | 1,3258(5) | 0,074(2) |
| C(106) | 0,6411(4) | 1,1041(5) | 0,5930(6) | 0,074(2) |
| C(13) | 0,7676(5) | 0,9951(6) | 0,9087(6) | 0,060(2) |
| C(108) | 0,8432(5) | 1,1807(6) | 0,7175(8) | 0,104(3) |

Tabelle 8.14.2: [Ag₂(B15K5)₂][La(NO₃)₅(H₂O)]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰ m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| La(01) | 0,030(1) | 0,033(1) | 0,032(1) | 0,000(1) | 0,014(1) | 0,000(1) |
| Ag(1) | 0,052(1) | 0,049(1) | 0,039(1) | 0,000(1) | 0,016(1) | -0,002(1) |
| Ag(2) | 0,055(1) | 0,050(1) | 0,037(1) | -0,002(1) | 0,020(1) | -0,004(1) |
| O(105) | 0,051(3) | 0,044(3) | 0,187(7) | 0,018(3) | 0,048(3) | 0,006(2) |
| O(006) | 0,061(3) | 0,062(3) | 0,075(3) | 0,021(3) | 0,001(2) | -0,015(2) |
| O(12) | 0,049(2) | 0,062(3) | 0,057(2) | -0,002(2) | 0,031(2) | -0,006(2) |
| O(102) | 0,048(2) | 0,066(3) | 0,053(2) | -0,016(2) | 0,019(2) | -0,006(2) |
| O(3) | 0,064(3) | 0,074(3) | 0,044(3) | -0,009(2) | 0,020(2) | -0,002(2) |
| C(14) | 0,048(3) | 0,066(4) | 0,055(3) | 0,012(3) | 0,031(3) | 0,019(3) |
| O(2) | 0,060(2) | 0,054(2) | 0,078(3) | -0,018(2) | 0,036(2) | -0,010(2) |
| O(32) | 0,046(2) | 0,058(2) | 0,050(2) | -0,008(2) | 0,023(2) | -0,008(2) |
| O(11) | 0,048(2) | 0,059(2) | 0,054(2) | -0,009(2) | 0,029(2) | -0,010(2) |
| O(23) | 0,053(2) | 0,042(2) | 0,059(2) | 0,006(2) | 0,011(2) | 0,000(2) |
| O(13) | 0,056(2) | 0,069(3) | 0,066(3) | -0,003(2) | 0,017(2) | -0,028(2) |
| O(016) | 0,094(4) | 0,053(3) | 0,060(3) | 0,012(2) | 0,001(3) | 0,002(2) |
| C(11) | 0,041(3) | 0,060(4) | 0,070(4) | -0,013(3) | 0,025(3) | -0,007(2) |
| C(110) | 0,042(3) | 0,047(3) | 0,072(5) | -0,001(3) | 0,032(3) | -0,002(2) |
| O(4) | 0,050(2) | 0,058(2) | 0,063(3) | 0,018(2) | 0,029(2) | 0,009(2) |
| O(52) | 0,070(3) | 0,058(3) | 0,056(3) | 0,016(2) | 0,039(3) | 0,017(2) |
| C(12) | 0,033(3) | 0,097(6) | 0,056(3) | -0,023(3) | 0,018(2) | -0,008(3) |
| O(023) | 0,056(2) | 0,066(3) | 0,063(3) | -0,014(2) | 0,019(2) | -0,027(2) |
| O(31) | 0,048(2) | 0,057(2) | 0,056(2) | -0,014(2) | 0,029(2) | -0,010(2) |
| N(1) | 0,040(2) | 0,040(2) | 0,046(2) | 0,003(2) | 0,015(2) | -0,004(2) |
| O(911) | 0,049(2) | 0,092(3) | 0,052(2) | -0,013(2) | 0,032(2) | -0,016(2) |
| O(027) | 0,068(3) | 0,057(3) | 0,070(3) | 0,022(2) | -0,002(2) | -0,015(2) |
| N(2) | 0,052(2) | 0,038(2) | 0,038(2) | -0,002(2) | 0,019(2) | 0,008(2) |
| O(5) | 0,039(2) | 0,036(2) | 0,066(3) | 0,006(2) | 0,010(2) | 0,001(1) |
| C(5) | 0,085(5) | 0,104(7) | 0,069(5) | -0,037(5) | 0,024(4) | -0,015(5) |
| C(2) | 0,072(4) | 0,039(3) | 0,100(5) | -0,005(3) | 0,045(4) | 0,006(3) |
| N(5) | 0,052(2) | 0,063(3) | 0,049(3) | -0,002(2) | 0,027(2) | 0,012(2) |
| O(1) | 0,046(2) | 0,040(2) | 0,086(3) | -0,002(2) | 0,023(2) | 0,000(2) |
| C(112) | 0,045(3) | 0,101(5) | 0,048(4) | 0,000(3) | 0,022(3) | -0,018(4) |
| C(1) | 0,039(3) | 0,056(4) | 0,043(3) | 0,002(2) | 0,017(3) | 0,004(2) |
| N(3) | 0,037(2) | 0,044(2) | 0,039(2) | 0,003(2) | 0,012(2) | -0,002(2) |
| O(103) | 0,055(2) | 0,054(2) | 0,044(2) | 0,005(2) | 0,020(2) | -0,002(2) |
| C(102) | 0,052(3) | 0,048(3) | 0,066(4) | -0,014(3) | 0,021(3) | -0,003(2) |
| C(101) | 0,040(2) | 0,041(3) | 0,050(3) | 0,001(2) | 0,022(2) | -0,002(2) |
| O(21) | 0,037(2) | 0,056(2) | 0,066(2) | 0,003(2) | 0,015(2) | 0,001(2) |
| C(10) | 0,037(2) | 0,048(3) | 0,041(2) | 0,000(2) | 0,016(2) | -0,001(2) |
| N(4) | 0,070(3) | 0,036(2) | 0,036(2) | 0,005(2) | 0,010(2) | 0,005(2) |

| | | | | | | |
|--------|----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| O(101) | 0,043(2) | 0,044(2) | 0,069(3) | -0,006(2) | 0,014(2) | -0,003(2) |
| C(105) | 0,059(3) | 0,080(5) | 0,037(3) | -0,002(3) | 0,018(3) | -0,006(3) |
| O(22) | 0,089(3) | 0,047(2) | 0,050(2) | 0,009(2) | 0,010(2) | 0,020(2) |
| C(111) | 0,053(3) | 0,061(4) | 0,074(4) | -0,015(3) | 0,037(3) | -0,020(3) |
| C(114) | 0,055(3) | 0,054(3) | 0,060(3) | 0,008(3) | 0,030(3) | 0,006(3) |
| C(3) | 0,072(4) | 0,054(4) | 0,114(6) | -0,035(4) | 0,050(4) | -0,016(3) |
| C(104) | 0,052(3) | 0,063(4) | 0,059(4) | -0,016(3) | 0,014(3) | -0,007(3) |
| C(7) | 0,047(3) | 0,077(5) | 0,078(5) | 0,024(4) | 0,026(3) | 0,020(3) |
| C(8) | 0,054(3) | 0,056(3) | 0,076(4) | 0,027(3) | 0,037(3) | 0,010(3) |
| C(4) | 0,067(4) | 0,069(4) | 0,084(5) | -0,029(4) | 0,035(4) | -0,021(3) |
| O(104) | 0,051(2) | 0,065(3) | 0,093(4) | 0,026(3) | 0,014(2) | -0,011(2) |
| O(53) | 0,092(3) | 0,102(4) | 0,049(2) | 0,003(2) | 0,046(2) | 0,031(3) |
| C(113) | 0,047(3) | 0,076(4) | 0,051(3) | 0,010(3) | 0,023(3) | 0,007(3) |
| C(107) | 0,072(4) | 0,064(4) | 0,079(5) | 0,013(4) | 0,025(4) | -0,005(3) |
| O(51) | 0,046(2) | 0,063(2) | 0,050(2) | 0,013(2) | 0,025(2) | 0,013(2) |
| C(103) | 0,055(3) | 0,064(4) | 0,054(3) | -0,019(3) | 0,019(3) | -0,006(3) |
| C(9) | 0,057(3) | 0,035(3) | 0,080(4) | 0,008(3) | 0,037(3) | 0,001(2) |
| C(109) | 0,060(4) | 0,096(7) | 0,199(12) | 0,091(8) | 0,025(6) | -0,009(4) |
| C(6) | 0,054(3) | 0,119(7) | 0,035(3) | 0,006(3) | 0,014(3) | 0,009(4) |
| C(106) | 0,065(4) | 0,064(4) | 0,071(4) | 0,014(3) | 0,020(3) | 0,007(3) |
| C(13) | 0,038(3) | 0,097(6) | 0,042(4) | 0,004(3) | 0,018(3) | 0,019(3) |
| C(108) | 0,059(4) | 0,071(5) | 0,140(9) | 0,024(5) | 0,023(5) | -0,019(4) |

8.15 [Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂]

Tabelle 8.15.1: [Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰ m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|------------|-------------|------------|-----------------|
| Ag(01) | 0,7099(1) | -0,2240(1) | 0,0536(1) | 0,053(1) |
| Ag(02) | 0,2098(1) | -0,2760(1) | -0,4464(1) | 0,053(1) |
| S(201) | 0,5532(4) | -0,2084(3) | -0,3438(2) | 0,047(1) |
| S(301) | 1,0538(4) | -0,2913(3) | 0,1569(2) | 0,049(1) |
| O(105) | 0,3482(11) | -0,2830(7) | -0,5657(5) | 0,044(2) |
| O(106) | 0,2652(11) | -0,4678(7) | -0,4990(4) | 0,047(3) |
| O(102) | 0,0948(10) | -0,2661(7) | -0,3180(5) | 0,045(2) |
| O(2) | 0,8466(11) | -0,2171(7) | -0,0661(5) | 0,046(3) |
| O(5) | 0,5946(11) | -0,2335(7) | 0,1823(5) | 0,048(3) |
| O(101) | 0,1711(11) | -0,4601(6) | -0,3757(4) | 0,042(2) |
| O(104) | 0,3024(12) | -0,0954(7) | -0,4943(5) | 0,057(3) |
| O(1) | 0,7665(11) | -0,0317(7) | 0,0017(4) | 0,047(3) |
| O(6) | 0,6718(11) | -0,0398(6) | 0,1241(4) | 0,043(2) |
| O(103) | 0,0830(12) | -0,0795(7) | -0,4006(5) | 0,059(3) |
| F(202) | 0,5683(12) | -0,3150(8) | -0,2227(5) | 0,095(3) |
| O(3) | 0,8017(12) | -0,4034(8) | 0,0056(5) | 0,057(3) |
| F(301) | 1,0695(12) | -0,1870(8) | 0,2776(5) | 0,094(3) |
| O(202) | 0,4499(14) | -0,2847(9) | -0,3748(6) | 0,090(4) |
| C(101) | 0,1358(17) | -0,5475(10) | -0,4136(7) | 0,048(4) |
| O(4) | 0,5864(13) | -0,4208(7) | 0,0995(5) | 0,067(3) |
| O(303) | 0,9478(13) | -0,2159(8) | 0,1254(6) | 0,084(4) |
| C(112) | 0,1916(15) | -0,5554(9) | -0,4822(7) | 0,036(3) |

| | | | | |
|--------|------------|-------------|------------|----------|
| C(12) | 0,6319(16) | 0,487(10) | 0,0853(7) | 0,042(3) |
| O(201) | 0,4982(14) | -0,1254(9) | -0,3075(5) | 0,084(4) |
| F(303) | 1,2200(15) | -0,1358(9) | 0,2069(5) | 0,120(5) |
| F(203) | 0,7627(14) | -0,2245(10) | -0,2359(5) | 0,117(4) |
| O(302) | 1,1654(13) | -0,3211(8) | 0,1109(5) | 0,073(3) |
| O(203) | 0,6635(11) | -0,1798(8) | -0,3890(5) | 0,066(3) |
| F(201) | 0,7194(15) | -0,3664(9) | -0,2930(5) | 0,120(5) |
| C(3) | 0,9239(19) | -0,1243(12) | -0,0687(9) | 0,060(4) |
| O(301) | 0,9963(15) | -0,3754(9) | 0,1926(5) | 0,087(4) |
| C(1) | 0,6910(15) | 0,0513(9) | 0,0170(6) | 0,036(3) |
| C(111) | 0,3243(17) | -0,4678(10) | -0,5690(7) | 0,046(4) |
| C(301) | 1,1580(20) | -0,2167(12) | 0,2284(7) | 0,058(4) |
| C(11) | 0,6048(18) | -0,0515(10) | 0,1924(7) | 0,051(4) |
| C(10) | 0,6563(19) | -0,1526(10) | 0,2255(7) | 0,057(4) |
| C(109) | 0,4350(20) | -0,1958(13) | -0,5702(8) | 0,064(5) |
| C(102) | 0,1063(18) | -0,4479(12) | -0,3084(7) | 0,055(4) |
| C(103) | 0,1547(17) | -0,3479(11) | -0,2744(6) | 0,050(4) |
| C(104) | 0,1162(18) | -0,1666(11) | -0,2847(7) | 0,054(4) |
| C(4) | 0,9380(20) | -0,3029(12) | -0,0699(8) | 0,063(5) |
| C(2) | 0,8257(18) | -0,337(10) | -0,0682(7) | 0,050(4) |
| C(201) | 0,6631(19) | -0,2868(14) | -0,2714(8) | 0,061(4) |
| C(6) | 0,7347(19) | -0,4992(12) | 0,0217(9) | 0,070(5) |
| C(5) | 0,8580(20) | -0,3994(14) | -0,0620(9) | 0,075(6) |
| C(7) | 0,6890(20) | -0,4981(11) | 0,0955(9) | 0,071(6) |
| C(114) | 0,0812(17) | -0,7258(11) | -0,5043(8) | 0,053(4) |
| C(107) | 0,2341(19) | -0,0009(11) | -0,4789(9) | 0,068(5) |
| C(9) | 0,6143(18) | -0,3335(11) | 0,2140(7) | 0,054(4) |
| C(116) | 0,0547(15) | -0,6326(10) | -0,3918(8) | 0,048(4) |
| F(302) | 1,2604(15) | -0,2775(11) | 0,2642(6) | 0,125(4) |
| C(8) | 0,5310(20) | -0,4125(11) | 0,1685(9) | 0,065(5) |
| C(115) | 0,0251(17) | -0,7212(10) | -0,4361(9) | 0,057(4) |
| C(13) | 0,5551(16) | 0,1329(9) | 0,1073(7) | 0,047(4) |
| C(110) | 0,4246(18) | -0,3733(12) | -0,5693(8) | 0,058(4) |
| C(106) | 0,1893(19) | -0,0021(10) | -0,4033(8) | 0,063(5) |
| C(15) | 0,5831(17) | 0,2260(10) | -0,0023(8) | 0,053(4) |
| C(105) | 0,0290(20) | -0,0878(13) | -0,3328(9) | 0,077(5) |
| C(108) | 0,3550(20) | -0,0993(13) | -0,5636(8) | 0,071(5) |
| C(16) | 0,6604(16) | 0,1390(9) | -0,0251(7) | 0,045(4) |
| C(113) | 0,1560(16) | -0,6396(11) | -0,5243(7) | 0,050(4) |
| C(14) | 0,5254(17) | 0,2188(10) | 0,0647(8) | 0,055(4) |

Tabelle 8.15.2: [Ag₂(B18K6)₂(Triflat)₂]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰ m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ag(01) | 0,061(1) | 0,063(1) | 0,033(1) | -0,002(1) | 0,006(1) | 0,000(1) |
| Ag(02) | 0,062(1) | 0,065(1) | 0,033(1) | 0,005(1) | 0,007(1) | -0,002(1) |
| S(201) | 0,045(3) | 0,065(2) | 0,032(2) | -0,004(2) | 0,006(2) | 0,006(2) |
| S(301) | 0,050(3) | 0,064(2) | 0,031(2) | 0,002(2) | 0,002(2) | -0,005(2) |
| O(105) | 0,045(7) | 0,048(6) | 0,039(6) | 0,006(4) | 0,001(5) | -0,009(5) |
| O(106) | 0,077(8) | 0,048(5) | 0,018(5) | 0,002(4) | 0,008(5) | -0,009(5) |
| O(102) | 0,041(7) | 0,052(6) | 0,041(6) | 0,000(5) | 0,003(5) | 0,002(4) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| O(2) | 0,051(7) | 0,050(6) | 0,034(5) | -0,004(4) | 0,001(5) | 0,010(5) |
| O(5) | 0,054(8) | 0,048(6) | 0,041(6) | 0,005(5) | 0,007(5) | -0,005(4) |
| O(101) | 0,065(7) | 0,038(5) | 0,027(5) | -0,004(4) | 0,018(4) | -0,005(4) |
| O(104) | 0,080(9) | 0,060(6) | 0,033(6) | 0,014(5) | 0,007(5) | 0,014(5) |
| O(1) | 0,073(8) | 0,047(5) | 0,025(5) | 0,006(4) | 0,016(5) | 0,017(5) |
| O(6) | 0,062(7) | 0,041(5) | 0,029(5) | 0,011(4) | 0,013(4) | 0,010(4) |
| O(103) | 0,074(8) | 0,054(6) | 0,047(6) | -0,002(5) | 0,004(5) | -0,017(5) |
| F(202) | 0,092(9) | 0,145(9) | 0,050(6) | 0,037(6) | 0,018(5) | 0,013(6) |
| O(3) | 0,061(8) | 0,073(7) | 0,035(6) | -0,014(5) | 0,004(5) | -0,009(5) |
| F(301) | 0,099(9) | 0,141(9) | 0,045(6) | -0,024(5) | 0,023(5) | -0,015(6) |
| O(202) | 0,088(10) | 0,095(8) | 0,075(8) | 0,026(7) | -0,032(7) | -0,038(7) |
| C(101) | 0,068(12) | 0,035(8) | 0,042(8) | -0,006(6) | 0,015(7) | 0,007(7) |
| O(4) | 0,097(10) | 0,054(6) | 0,050(6) | 0,002(5) | 0,008(6) | 0,022(6) |
| O(303) | 0,082(10) | 0,087(8) | 0,074(8) | -0,025(6) | -0,029(7) | 0,033(7) |
| C(112) | 0,038(9) | 0,030(7) | 0,040(8) | -0,007(6) | 0,009(6) | 0,005(6) |
| C(12) | 0,050(10) | 0,048(8) | 0,030(7) | 0,004(6) | 0,012(6) | 0,003(7) |
| O(201) | 0,108(11) | 0,101(8) | 0,042(6) | -0,005(6) | 0,006(6) | 0,045(7) |
| F(303) | 0,183(13) | 0,120(8) | 0,056(6) | -0,013(6) | 0,014(7) | -0,090(9) |
| F(203) | 0,105(10) | 0,183(11) | 0,053(7) | 0,022(7) | -0,034(7) | -0,031(8) |
| O(302) | 0,071(9) | 0,106(8) | 0,042(6) | -0,018(5) | 0,014(6) | -0,001(6) |
| O(203) | 0,043(7) | 0,113(8) | 0,047(6) | 0,027(5) | 0,018(5) | 0,007(5) |
| F(201) | 0,173(13) | 0,138(9) | 0,050(6) | 0,017(6) | 0,015(7) | 0,107(9) |
| C(3) | 0,070(14) | 0,063(10) | 0,049(10) | -0,011(7) | 0,011(8) | 0,002(9) |
| O(301) | 0,114(11) | 0,097(8) | 0,049(6) | 0,002(6) | 0,008(6) | -0,060(7) |
| C(1) | 0,041(10) | 0,037(7) | 0,028(7) | -0,004(5) | 0,001(6) | 0,007(6) |
| C(111) | 0,059(11) | 0,057(9) | 0,025(7) | -0,004(6) | 0,022(7) | 0,008(7) |
| C(301) | 0,079(14) | 0,073(11) | 0,024(8) | -0,003(7) | 0,013(8) | -0,013(9) |
| C(11) | 0,059(11) | 0,059(9) | 0,038(8) | -0,012(7) | 0,019(7) | -0,002(7) |
| C(10) | 0,093(14) | 0,056(9) | 0,023(7) | -0,001(6) | 0,014(7) | -0,016(8) |
| C(109) | 0,074(14) | 0,081(12) | 0,038(9) | 0,006(8) | 0,016(8) | -0,018(10) |
| C(102) | 0,055(11) | 0,081(11) | 0,032(8) | 0,014(7) | 0,015(7) | -0,001(8) |
| C(103) | 0,070(12) | 0,073(10) | 0,08(6) | 0,005(6) | 0,002(6) | 0,005(8) |
| C(104) | 0,079(13) | 0,061(10) | 0,025(8) | -0,004(7) | 0,011(7) | 0,002(8) |
| C(4) | 0,097(15) | 0,066(11) | 0,029(8) | -0,005(7) | 0,013(9) | 0,012(10) |
| C(2) | 0,069(12) | 0,055(9) | 0,027(8) | -0,003(6) | 0,014(7) | -0,011(7) |
| C(201) | 0,051(13) | 0,100(13) | 0,032(9) | -0,007(8) | 0,000(8) | 0,009(9) |
| C(6) | 0,062(14) | 0,069(12) | 0,075(13) | -0,038(9) | -0,010(10) | -0,006(9) |
| C(5) | 0,097(16) | 0,078(12) | 0,051(11) | -0,013(9) | 0,008(10) | 0,041(11) |
| C(7) | 0,111(17) | 0,039(9) | 0,058(11) | 0,012(8) | -0,010(10) | -0,006(9) |
| C(114) | 0,053(11) | 0,052(9) | 0,049(9) | 0,001(7) | -0,014(8) | -0,006(7) |
| C(107) | 0,068(14) | 0,054(10) | 0,075(13) | 0,025(9) | -0,015(10) | -0,016(9) |
| C(9) | 0,072(13) | 0,060(10) | 0,031(8) | 0,008(7) | 0,012(8) | 0,003(8) |
| C(116) | 0,045(10) | 0,046(8) | 0,057(9) | 0,008(7) | 0,014(7) | -0,006(6) |
| F(302) | 0,110(11) | 0,187(12) | 0,067(8) | -0,019(7) | -0,030(7) | 0,032(8) |
| C(8) | 0,068(13) | 0,057(10) | 0,074(12) | -0,005(8) | 0,030(10) | 0,003(8) |
| C(115) | 0,050(11) | 0,039(8) | 0,080(12) | 0,012(8) | 0,001(9) | 0,000(7) |
| C(13) | 0,054(11) | 0,042(8) | 0,046(8) | -0,008(6) | 0,003(7) | 0,003(7) |
| C(110) | 0,051(12) | 0,085(12) | 0,039(9) | 0,007(8) | 0,013(7) | -0,002(9) |
| C(106) | 0,087(15) | 0,037(8) | 0,062(11) | -0,015(7) | -0,005(10) | -0,004(8) |
| C(15) | 0,068(12) | 0,033(8) | 0,054(10) | 0,003(7) | -0,016(8) | 0,000(7) |
| C(105) | 0,103(17) | 0,071(11) | 0,059(11) | 0,003(9) | 0,021(10) | 0,014(10) |
| C(108) | 0,104(16) | 0,071(11) | 0,036(9) | 0,019(8) | -0,005(9) | -0,019(10) |

| | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| C(16) | 0,053(11) | 0,044(8) | 0,039(8) | -0,003(6) | 0,004(7) | -0,011(6) |
| C(113) | 0,041(10) | 0,066(10) | 0,043(8) | -0,006(7) | 0,003(7) | 0,002(7) |
| C(14) | 0,053(12) | 0,050(9) | 0,067(11) | -0,001(8) | 0,026(8) | 0,006(7) |

8.16 [Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃]

Tabelle 8.16.1: [Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃]: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | x (a) | y (b) | z (c) | U _{eq} |
|--------|------------|-------------|-------------|-----------------|
| Ag(01) | 0,0904(1) | -0,0775(1) | 0,2515(1) | 0,053(1) |
| Ag(02) | 0,4085(1) | -0,3868(1) | 0,2512(1) | 0,058(1) |
| Na(1) | 0,2305(2) | -0,2150(2) | 0,1331(1) | 0,040(1) |
| O(2) | 0,2496(3) | -0,3678(4) | 0,2639(3) | 0,051(1) |
| O(401) | 0,0684(3) | 0,1190(4) | 0,2526(4) | 0,066(2) |
| O(301) | 0,0849(3) | -0,2221(4) | 0,1530(3) | 0,059(1) |
| O(1) | 0,2386(3) | -0,4432(4) | 0,1091(3) | 0,065(2) |
| O(4) | 0,2229(4) | 0,0051(4) | 0,1642(3) | 0,068(2) |
| C(201) | 0,5544(6) | -0,2162(6) | 0,3658(4) | 0,049(2) |
| O(201) | 0,4862(4) | -0,2665(5) | 0,3515(3) | 0,076(2) |
| O(3) | 0,2454(3) | -0,1162(5) | 0,2973(3) | 0,069(2) |
| O(6) | 0,2363(4) | -0,2970(6) | -0,0041(3) | 0,078(2) |
| F(302) | -0,0598(7) | -0,3107(8) | 0,0048(5) | 0,247(7) |
| C(1) | 0,2889(5) | -0,4731(8) | 0,0534(6) | 0,066(2) |
| F(201) | 0,4938(6) | -0,0464(8) | 0,4067(6) | 0,222(6) |
| O(302) | -0,0503(4) | -0,1777(5) | 0,1347(3) | 0,066(2) |
| O(5) | 0,1913(5) | -0,0735(6) | 0,0158(4) | 0,102(2) |
| C(302) | -0,0094(6) | -0,3313(7) | 0,0624(6) | 0,067(2) |
| C(202) | 0,5555(7) | -0,1119(9) | 0,4206(7) | 0,080(3) |
| C(14) | 0,3917(8) | -0,5099(15) | -0,0550(10) | 0,128(6) |
| C(11) | 0,2229(7) | -0,2201(10) | -0,0697(6) | 0,094(3) |
| F(301) | 0,0515(5) | -0,3784(7) | 0,0372(5) | 0,180(4) |
| F(203) | 0,6143(6) | -0,0470(8) | 0,4290(7) | 0,222(6) |
| C(7) | 0,2654(5) | 0,0617(7) | 0,2322(5) | 0,072(2) |
| C(6) | 0,3056(6) | -0,0299(8) | 0,2872(6) | 0,072(3) |
| C(40) | 0 | 0,1662(8) | 0,2500 | 0,049(3) |
| C(2) | 0,2344(5) | -0,5249(7) | 0,1716(6) | 0,066(2) |
| F(303) | -0,0396(7) | -0,4215(7) | 918(6) | 0,204(5) |
| C(4) | 0,2244(6) | -0,3169(8) | 0,3334(5) | 0,076(3) |
| C(12) | 0,2878(6) | -0,3915(9) | -0,0063(6) | 0,070(3) |
| C(15) | 0,3888(8) | -0,5917(13) | 0,0002(9) | 0,117(5) |
| C(5) | 0,2737(6) | -0,2061(8) | 0,3534(5) | 0,075(3) |
| C(301) | 0,0114(5) | -0,2343(6) | 0,1221(4) | 0,044(2) |
| C(13) | 0,3406(7) | -0,4089(10) | -0,0644(6) | 0,092(3) |
| C(3) | 0,1957(5) | -0,4644(8) | 0,2355(6) | 0,073(3) |
| C(9) | 0,1442(7) | 0,0199(9) | 0,0373(6) | 0,094(3) |
| C(8) | 0,1952(7) | 0,0855(8) | 0,1034(7) | 0,091(3) |
| C(16) | 0,3372(6) | -0,5726(8) | 0,0576(6) | 0,084(3) |
| C(10) | 0,1624(8) | -0,1320(10) | -0,0540(6) | 0,096(3) |
| F(202) | 0,5539(1) | -0,1417(7) | 0,4919(5) | 0,240(7) |
| O(202) | 0,6198(3) | -0,2358(4) | 0,3405(3) | 0,056(1) |
| O(101) | 0,4334(4) | -0,5802(5) | 0,2591(5) | 0,094(2) |
| C(101) | 0,5000 | -0,6234(11) | 0,2500 | 0,090(5) |
| C(41) | 0 | 0,2949(10) | 0,2500 | 0,086(5) |
| C(102) | 0,5000 | -0,7660(50) | 0,2500 | 270(30) |
| F(401) | 0,0599(9) | 0,3458(7) | 0,2952(12) | 0,204(6) |
| F(402) | 0,0431(2) | 0,3396(10) | 0,1939(12) | 0,243(6) |
| F(101) | 0,4413(1) | -0,7943(10) | 0,1818(12) | 0,282(8) |
| F(102) | 0,4478(1) | -0,7996(10) | 0,3009(13) | 0,285(9) |

Tabelle 8.16.2: [Na(B18K6)][Ag₂(Tfa)₃]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichungen.

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ag(01) | 0,037(1) | 0,051(1) | 0,071(1) | -0,007(1) | 0,005(1) | 0,003(1) |
| Ag(02) | 0,043(1) | 0,056(1) | 0,077(1) | 0,012(1) | 0,013(1) | 0,003(1) |
| Na(1) | 0,032(2) | 0,048(2) | 0,040(2) | 0,003(1) | 0,006(1) | 0,009(1) |
| O(2) | 0,031(3) | 0,065(3) | 0,059(3) | 0,013(3) | 0,018(2) | 0,009(2) |
| O(401) | 0,044(4) | 0,048(3) | 0,106(5) | -0,006(3) | 0,007(3) | 0,008(3) |
| O(301) | 0,036(4) | 0,064(3) | 0,074(4) | -0,018(3) | -0,002(3) | 0,001(2) |
| O(1) | 0,060(4) | 0,053(3) | 0,083(4) | -0,003(3) | 0,022(3) | 0,005(3) |
| O(4) | 0,068(4) | 0,059(4) | 0,073(4) | 0,009(3) | 0,006(3) | 0,000(3) |
| C(201) | 0,051(6) | 0,049(5) | 0,048(5) | 0,003(4) | 0,010(4) | -0,008(4) |
| O(201) | 0,054(5) | 0,096(4) | 0,086(4) | -0,029(3) | 0,034(3) | -0,019(3) |
| O(3) | 0,042(4) | 0,075(4) | 0,086(4) | 0,004(3) | -0,001(3) | 0,006(3) |
| O(6) | 0,093(5) | 0,085(4) | 0,059(4) | 0,002(3) | 0,023(3) | -0,002(4) |
| F(302) | 0,317(13) | 0,198(8) | 0,158(7) | -0,115(7) | -0,174(9) | 0,142(9) |
| C(1) | 0,043(6) | 0,060(5) | 0,094(7) | -0,028(5) | 0,010(5) | 0,002(4) |
| F(201) | 0,178(9) | 0,190(8) | 0,249(10) | -0,158(8) | -0,116(8) | 0,124(7) |
| O(302) | 0,053(4) | 0,074(4) | 0,072(4) | -0,010(3) | 0,014(3) | 0,006(3) |
| O(5) | 0,134(7) | 0,091(5) | 0,070(5) | 0,000(4) | -0,018(4) | 0,023(5) |
| C(302) | 0,072(7) | 0,045(5) | 0,079(7) | -0,019(5) | -0,006(5) | 0,007(4) |
| C(202) | 0,063(8) | 0,091(7) | 0,095(8) | -0,044(6) | 0,035(6) | 0,004(6) |
| C(14) | 0,063(9) | 0,170(16) | 0,158(15) | -0,113(11) | 0,036(9) | -0,030(10) |
| C(11) | 0,093(9) | 0,129(9) | 0,060(7) | -0,0026(7) | 0,012(6) | -0,019(7) |
| F(301) | 0,104(6) | 0,213(8) | 0,225(9) | -0,170(7) | 0,036(6) | -0,002(5) |
| F(203) | 0,147(9) | 0,188(8) | 0,346(15) | -0,194(10) | 0,086(8) | -0,077(7) |
| C(7) | 0,053(6) | 0,071(6) | 0,090(7) | 0,00-9(5) | 0,007(5) | -0,016(5) |
| C(6) | 0,048(6) | 0,085(6) | 0,084(7) | -0,034(5) | 0,009(5) | -0,004(5) |
| C(40) | 0,043(9) | 0,037(6) | 0,067(8) | 0,000 | 0,012(6) | 0,000 |
| C(2) | 0,048(6) | 0,047(5) | 0,100(7) | 0,000(5) | 0,001(5) | 0,003(4) |
| F(303) | 0,289(14) | 0,111(6) | 0,234(10) | -0,084(6) | 0,112(10) | -0,100(7) |
| C(4) | 0,052(6) | 0,112(8) | 0,071(6) | 0,034(6) | 0,030(5) | 0,036(5) |
| C(12) | 0,065(7) | 0,072(6) | 0,077(7) | -0,033(5) | 0,026(5) | -0,020(5) |
| C(15) | 0,046(8) | 0,138(13) | 0,165(14) | -0,096(11) | 0,006(8) | -0,002(7) |
| C(5) | 0,059(7) | 0,089(7) | 0,074(7) | -0,004(6) | 0,006(5) | 0,032(5) |
| C(301) | 0,042(6) | 0,044(4) | 0,045(5) | -0,002(3) | 0,005(4) | 0,001(4) |
| C(13) | 0,080(8) | 0,131(9) | 0,070(7) | -0,053(6) | 0,026(6) | -0,024(7) |
| C(3) | 0,043(6) | 0,073(6) | 0,105(7) | 0,032(5) | 0,016(5) | -0,008(4) |
| C(9) | 0,111(10) | 0,081(7) | 0,083(8) | 0,028(6) | -0,005(7) | 0,024(7) |
| C(8) | 0,099(9) | 0,067(6) | 0,112(9) | 0,031(6) | 0,029(7) | 0,016(6) |
| C(16) | 0,054(7) | 0,086(7) | 0,107(8) | -0,036(6) | -0,006(6) | 0,003(5) |
| C(10) | 0,114(10) | 0,123(9) | 0,045(6) | 0,018(6) | -0,009(6) | -0,005(7) |
| F(202) | 0,480(20) | 0,137(7) | 0,115(7) | -0,049(6) | 0,095(10) | 0,029(10) |
| O(202) | 0,034(4) | 0,062(3) | 0,076(4) | -0,008(3) | 0,019(3) | 0,003(2) |
| O(101) | 0,057(5) | 0,055(4) | 0,170(7) | 0,020(4) | 0,019(4) | 0,016(3) |
| C(101) | 0,066(14) | 0,028(7) | 0,162(15) | 0,000 | -0,022(10) | 0,000 |
| C(41) | 0,043(10) | 0,043(8) | 0,175(16) | 0,000 | 0,028(11) | 0,000 |
| C(102) | 0,000(17) | 0,460(80) | 0,340(50) | 0,000 | 0,010(20) | 0,000 |
| F(401) | 0,176(12) | 0,092(5) | 0,316(17) | -0,037(8) | -0,055(12) | -0,025(6) |
| F(402) | 0,300(20) | 0,150(8) | 0,301(19) | 0,068(11) | 0,118(17) | -0,019(11) |
| F(101) | 0,232(19) | 0,146(9) | 0,470(30) | -0,093(13) | 0,076(17) | 0,003(9) |
| F(102) | 0,188(16) | 0,143(8) | 0,500(30) | 0,098(13) | -0,035(15) | 0,0-23(8) |

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Gerd Meyer für die Möglichkeit, diese Arbeit zu schreiben, die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Betreuung und Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens. Bei Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý bedanke ich mich für die Übernahme des Disputationsvorsitzes.

Ferner danke ich:

Dr. Ingo Pantenburg und Peter Kliesen danke ich für die Einkristallmessungen und die immer wieder hilfreichen Tipps zur Interpretation der Daten. Malgorzata Smolarek danke ich für die spektroskopischen Messungen. Horst Schumacher danke ich für die röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen.

Dem gesamten Arbeitskreis Meyer danke ich für viele Anregungen und stete Hilfsbereitschaft, sowie diverse wissenschaftliche, aber auch persönliche Gespräche. Besonderer Dank gilt hierbei Doreen, Edem, Vladislav, Benjamin, Thomas und Maxim. Besonders bei Doreen, Edem und Benjamin möchte ich mich auch für die vielen Tipps im Umgang mit den Programmen bedanken. Torge und Benedikt danke ich für das Korrekturlesen und Dr. Volker von der Gönna für den Beisitz und aufmunternde Worte.

Meiner Frau danke ich für die Zeit, die Nachsicht und das Verständnis, wodurch es mir erst möglich war, diese Arbeit anzufertigen.

Erklärung

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten, Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.“

Köln, den 21.07.2014

Dennis Heffels